Année 1962

N° d'ordre : 136

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'**INGÉNIEUR-DOCTEUR**

par

Basile M. ARGHIROPOULOS

Ingénieur - Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la conductivité électrique de l'oxyde de zinc pur et contenant des ions mono. ou trivalents, en présence d'oxygène, d'hydrogène et d'éthylène. Mécanismes de chimisorption des gaz réactifs de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Mars 1962

devant la Commission d'Examen :

MM. PRETTRE, Président

Ch. EYRAUD

S. J. TEICHNER Membres du Jury

Année 1962

N° d'ordre : 136

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'**INGÉNIEUR-DOCTEUR**

par

Basile M. ARGHIROPOULOS

Ingénieur - Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès - Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la conductivité électrique de l'oxyde de zinc pur et contenant des ions mono. ou trivalents, en présence d'oxygène, d'hydrogène et d'éthylène. Mécanismes de chimisorption des gaz réactifs de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Mars 1962

devant la Commission d'Examen :

MM. PRETTRE, Président

Ch. EYRAUD

S. J. TEICHNER Membres du Jury

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0040

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen.

M. GAUTHIER H.

Assesseur.

M. BRACONNIER.

Professeurs.

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique Générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique Rationnelle et Appliquée.
	PARIS	Chimie Minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie Organique
	FLANDRIN	Géologie Appliquée
	JANIN	Physique Expérimentale
	BERNARD	Physique Industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie Expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie Biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Méthodes Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
	SARAZIN	Physique Nucléaire
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOIDIN	Botanique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Chimie Nucléaire

Professeurs sans Chaire

MM	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M. P. C.
	PAVANS de CECCATY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences.

MM.	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie végétale S. P. C. N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expériementale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mlle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mlle	GAUTHERON	Chimie Biologie

Maîtres de Conférences Adjoints

MM	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Mathématiques

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET.

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

En hommage respectueux

et reconnaissant.

A Monsieur le Professeur S. J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon,

Maître de Recherches au C. N. R. S.

En témoignage de mon respect
et de ma gratitude.

A la mémoire de ma mère

A mon père

A tous ceux qui me sont chers.

En témoignage de ma bien vive affection.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur TEICHNER notre profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il a su nous prodiguer tout au long de nos recherches, et nous voulons souligner la part importante qui lui revient dans l'interprétation de nos résultats.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs PRETTRE, EYRAUD Ch., TEICHNER qui nous ont fait l'honneur de présider et constituer notre Jury de thèse.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'UGINE. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches et plus particulièrement à Monsieur LONG, Directeur à ces Services, qui a témoigné à notre égard une constante attention.

Le concours de nos camarades de Laboratoire, particulièrement J. AIGUEPERSE dont les travaux sont cités dans ce mémoire, R. RANC , F. JUILLET, P. AMIGUES, nous a été précieux en maintes occasions et il nous est agréable de leur dire ici notre amicale gratitude.

INTRODUCTION.

Etant donné l'importance considérable de la catalyse hétérogène, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue industriel, de très nombreuses recherches ont été entreprises dans le but d'élucider le mécanisme des réactions catalytiques. La théorie du facteur géométrique (1), valable seulement dans quelques cas, n'a pu être généralisée,ce qui a conduit à envisager un mécanisme électronique (2). La théorie électronique de la catalyse apporte un point de vue nouveau sur le mécanisme des réactions. L'idée, développée par NYROP (3), d'un transfert d'électrons entre le solide et les phases absorbées au cours des processus catalytiques, suggère l'utilisation de méthodes appropriées permettant de suivre les effets physiques associés à cet échange. Cette théorie est particulièrement féconde lorsqu'elle est appliquée aux catalyseurs oxydes semiconducteurs. Elle prévoit le sens de l'effet des modifications du solide sur son activité catalytique et constitue donc un guide dans l'amélioration des masses de contact. Il peut sembler alors logique de relier l'activité catalytique à la structure électronique d'un catalyseur. De nombreux auteurs ont en effet montré que cette activité est en rapport avec la composition chimique anormale du solide qui modifie sa structure électronique. Mais dans d'autres cas, une telle relation n'a pu être démontrée.

La décomposition de l'oxyde nitreux N_2O :

$$N_2O = N_2 + 1/2\ O_2 \qquad (1)$$

peut être interprétée à l'aide d'un échange d'électrons entre le catalyseur et le catalysé (4). En présence d'un catalyseur, tel que NiO qui est un semiconducteur du type p, l'étape initiale serait :

$$Ni^{++} + N_2O = Ni^{+++} + O^-_{(ads.)} + N_2 \qquad (2)$$

qui entraîne une variation de conductivité de l'oxyde par suite de l'adsorption d'oxygène ionique à la surface de l'oxyde. La présence de lacunes d'électrons dans le réseau permet d'écrire plus simplement

$$N_2O + e^- = N_2 + O^-_{(ads.)} + \oplus \qquad (3)$$

où le signe ⊕ est le symbole d'un trou positif. L'adsorption d'oxygène est réversible à la température de la réaction (200-300°C). L'oxygène se désorbe en régénérant le catalyseur :

$$O^-_{(ads.)} = 1/2\ O_2 + e^- \qquad (4)$$

ou

$$Ni^{+++} + O^- = Ni^{++} + 1/2\ O_2 \qquad (5)$$

L'étape à vitesse déterminante, c'est à dire la plus lente, est ici la désorption d'oxygène. Elle doit être accélérée, quand augmente l'aptitude de la phase NiO à accepter des électrons. Ce résultat est obtenu quand des cations Li^+ prennent la place d'ions Ni^{++} dans le réseau de l'oxyde de nickel. Cette substitution entraîne un déséquilibre électrique que seule la présence de Ni^{+++} ou de trous positifs peut compenser. Ainsi l'introduction de Li^+ augmente en même temps l'activité catalytique et la conductivité de NiO. La détermination des variations de conductivité du catalyseur en présence des réactifs peut donc renseigner sur le mécanisme d'une catalyse.

L'étude de l'oxydation de l'oxyde de carbone au contact de NiO ou de ZnO faite par SCHWAB, et BLOCK (5) et par PARRAVANO (6) semble montrer l'existence d'un mécanisme électronique. Pour la réaction d'échange hydrogène-deutérium, étudiée par PARRAVANO (7), SMITH et TAYLOR (8), HECKELBERG, CLARK et BAILEY (9), un mécanisme détaillé n'a pu encore être établi et le facteur électronique n'a pas été mis en évidence de façon certaine. Les recherches sur la déshydrogénation catalytique des alcools entreprises par de nombreux auteurs (10), (11) (12) ne sont pas assez avancées pour en tirer une conclusion définitive.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène en présence de catalyseurs semiconducteurs a été rarement étudiée. WOODMANN et TAYLOR (13) mettent en évidence l'activité catalytique de l'oxyde de zinc. Une baisse d'activité est constatée par VAUGHEN et LAZIER (14) qui opèrent en présence de gaz humides et par TAYLOR et WETHINGTON (15) lorsque le catalyseur est irradié. L'étude cinétique, faite par AIGUEPERSE (16) montre l'existence de deux types de sites d'adsorption distincts pour l'hydrogène et pour l'éthylène. Cependant la nature des sites n'a pas été précisée. D'autre part, d'après cet auteur, l'activité catalytique n'est pas modifiée par des additions de cations monovalents ou trivalents dans le réseau superficiel de l'oxyde de zinc. La réaction est empoisonnée par l'oxygène et n'a pas lieu en présence de zinc métallique.

Dans le but d'obtenir de nouvelles informations sur le mécanisme de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène sur des catalyseurs à base d'oxyde de zinc, nous nous sommes proposé d'étudier la structure électronique de ces catalyseurs par mesure de leur conductivité électrique. C'est là, en effet, une des voies les plus directes pour déceler l'existence éventuelle d'une relation entre structure électronique et activité catalytique vis à vis d'un système réactionnel donné.

L'étude de la conductivité électrique de catalyseurs identiques à ceux qui ont servi pour les recherches d'AIGUEPERSE exclut l'emploi de monocristaux ou de matériaux frittés. Il nous a fallu mettre au point une technique de mesure de la conductivité des poudres. Mais il était nécessaire de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec les résultats acquis à l'aide des techniques conventionnelles.

Depuis 1920, date des premières expériences de SKAUPY (17) et de FRIEDERICH (18), les propriétés électroniques de ZnO ont fait l'objet de nombreux travaux. Les mesures ont été effectuées dans l'air. JANDER et STAMM (19), travaillant sur des poudres compactes trouvent que l'oxyde de zinc a une très faible conductivité à température ordinaire et un coefficient de température élevé. FRITSCH (20), pour éliminer autant que possible les effets de résistance de contact entre les particules, fritte ZnO à des températures et pressions élevées. MILLER (21), puis HAHN (22), sur la base des travaux antérieurs à leurs résultats ont pu définir clairement le caractère semiconducteur de l'oxyde de zinc.

WAGNER (23), en développant le concept statistique des défauts de réseau montre que la conductivité électrique des oxydes doit être, en général, fonction de la pression d'oxygène et propose la relation :

$$\sigma = k p^{-1/4} \qquad (6)$$

où σ est la conductivité de ZnO, p la pression d'oxygène et k une constante. BAUMBACH et WAGNER (24), BEVAN et ANDERSON (25) vérifient cette hypothèse pour l'oxyde de zinc dans un large domaine de pressions (10^{-4} à 10^{2} mm Hg) entre 400 et 700° C. HAUFFE et BLOCK (26), FRITZCHE (27), HEILAND (28), HOGARTH (29) retrouvent la même équation quels que soient la morphologie, les conditions de préparation et le passé des échantillons. L'influence de l'oxygène sur la conductivité de ZnO étant un phénomène parfaitement établi, dont le mécanisme est admis par tous les auteurs, a été choisi comme test de notre technique de mesure.

Par contre, l'étude de la chimisorption d'hydrogène par l'oxyde de zinc, n'a pas encore conduit à la connaissance précise de son mécanisme. Les mesures d'adsorption de H. S. TAYLOR (30) (31), KESAVULU (32), KUBOKAWA (33) n'ont pu être clairement reliées aux mesures de conductivité de MOLLWO (34), HEILAND (35), THOMAS et LANDER (36), MIASNIKOV (37). Des interprétations différentes ont été avancées par CIMINO et Coll. (38), PARRAVANO et BOUDART (39), MIASNIKOV (37). Nous avons donc dû reprendre cette étude, puisque l'hydrogène constitue un réactif de la réaction $C_2H_4 + H_2$.

Enfin, il a été nécessaire de déterminer, en plus, l'influence de l'éthylène sur la conductivité de ZnO. L'adsorption de l'éthylène sur ZnO n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication.

CHAPITRE PREMIER.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES.

APPAREILLAGE.

L'appareillage de mesure de résistance des poudres ou comprimés semiconducteurs comprend trois parties :

A - Les dispositifs d'obtention et de mesure du vide et d'introduction des gaz sur l'échantillon à étudier ;

B - La cellule de conductivité électrique ;

C - Les appareils de mesure de résistances.

A - PRODUCTION ET MESURE DU VIDE (Figure 1)

Le vide est obtenu par l'emploi simultané d'une pompe à palettes (a) et d'une pompe à diffusion de mercure (b). Un ballon de six litres (c) sert de réserve de vide et évite le fonctionnement continu de la pompe à palettes. Deux manomètres de contact (d, e) interrompent le chauffage de la pompe à diffusion lors d'une fuite dans l'appareil ou d'un refroidissement insuffisant de cette pompe. Deux pièges à azote liquide (f, g) condensent les vapeurs résiduelles et permettent d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. Cette pression est encore abaissée jusqu'à 10^{-6} mm Hg grâce à l'action d'une jauge à ionisation.

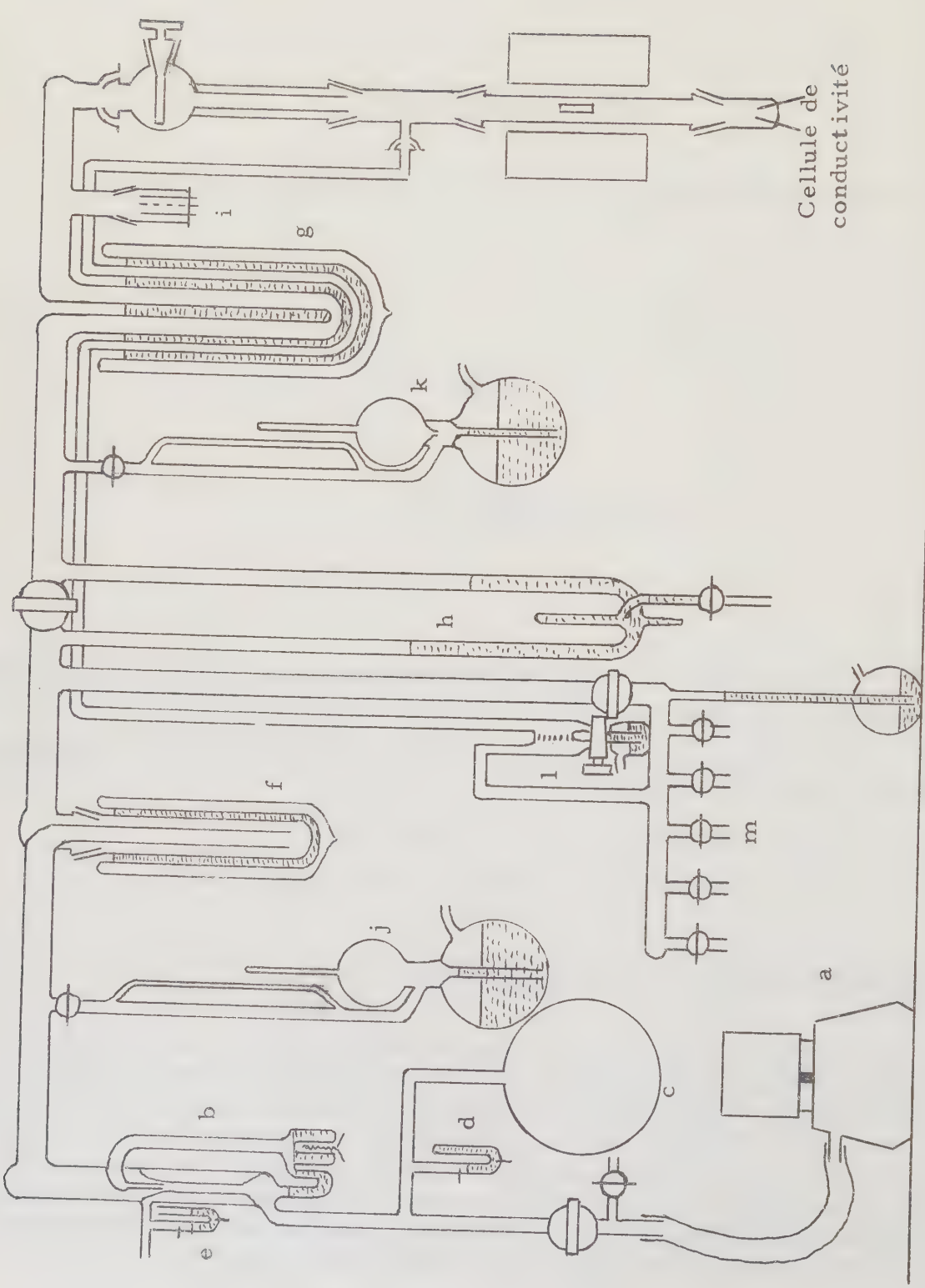


Figure 1

Les pressions sont mesurées à l'aide de trois types de manomètres. Un manomètre à mercure (h) est utilisé lorsque la pression est supérieure à 1 mm Hg. La jauge à ionisation HERAEUS. VMJ (i) indique les pressions inférieures à 10^{-4} mm Hg. Les pressions intermédiaires sont mesurées avec précision à l'aide d'une jauge de MAC LEOD (k), dont le tube de compression a un diamètre de 0,5 mm et dont le volume de compression est de 460 cm^3.

Une valve de FUGASSI (l) permet d'introduire lentement dans la cellule les différents gaz provenant de la rampe distributrice (m). Les gaz (hélium, oxygène, hydrogène sont fournis avec la mention "spectroscopiquement pur" par la Société AIR LIQUIDE dans des ballons en pyrex d'un litre. Des gaz de pureté moins grande, tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'éthylène et un mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'éthylène contenus dans des bouteilles métalliques sous pression, ont été également utilisés.

B : CELLULE DE CONDUCTIVITE

La plupart des cellules décrites dans la littérature ne permettent d'utiliser que des monocristaux (40), des matériaux frittés sous forme de pastilles (23) ou bâtonnets (41) ou des films minces (42). La cellule de conductivité de poudres de CHAPMAN, GRIFFITH et MARSH (43) convient pour notre étude, mais quelques modifications y ont été apportées pour en simplifier l'emploi.

La cellule (figure 2) est reliée à l'appareil à vide par une canalisation de gros diamètre (a) destinée à faciliter l'évacuation des gaz. Le rodage sphérique (b) permet d'en régler la verticalité.

Un fil de nylon (d), enroulé sur la clé de levage (c), supporte une ampoule de mercure (f) qui glisse librement dans le guide (g), percé de trous d'évacuation (e). Le piston (o), terminé à son extrêmité inférieure par un disque de platine (p), constituant l'électrode supérieure, est suspendu à l'ampoule (f). A l'aide de la clé (c), l'électrode de platine peut être abaissée ou soulevée au-dessus de la cavité cyclindrique (q), contenant la poudre. Le fond de la cavité est constitué par une électrode de platine fixe (p) identique à la précédente. Deux fils de thermocouple (h) en chromel-alumel, sont soudés sur chaque disque et logés dans des gaines de silice (l). Ils sortent de la cellule par les tubes de Covar (i). L'électrode supérieure, mobile, vient presser la poudre sous l'effet du poids de l'ensemble piston-ampoule de mercure. La pression exercée est de 1 kg/cm^2. Un tube d'arrivée des gaz (j) permet l'introduction de gaz frais au voisinage de la poudre.

Le tube laboratoire (n) reliant les parties inférieure et supérieure de la cellule par l'intermédiaire de rodages réfrigérés (k) se trouve à l'intérieur d'un four électrique. Ce four s'ouvrant en deux parties est composé de deux demi-

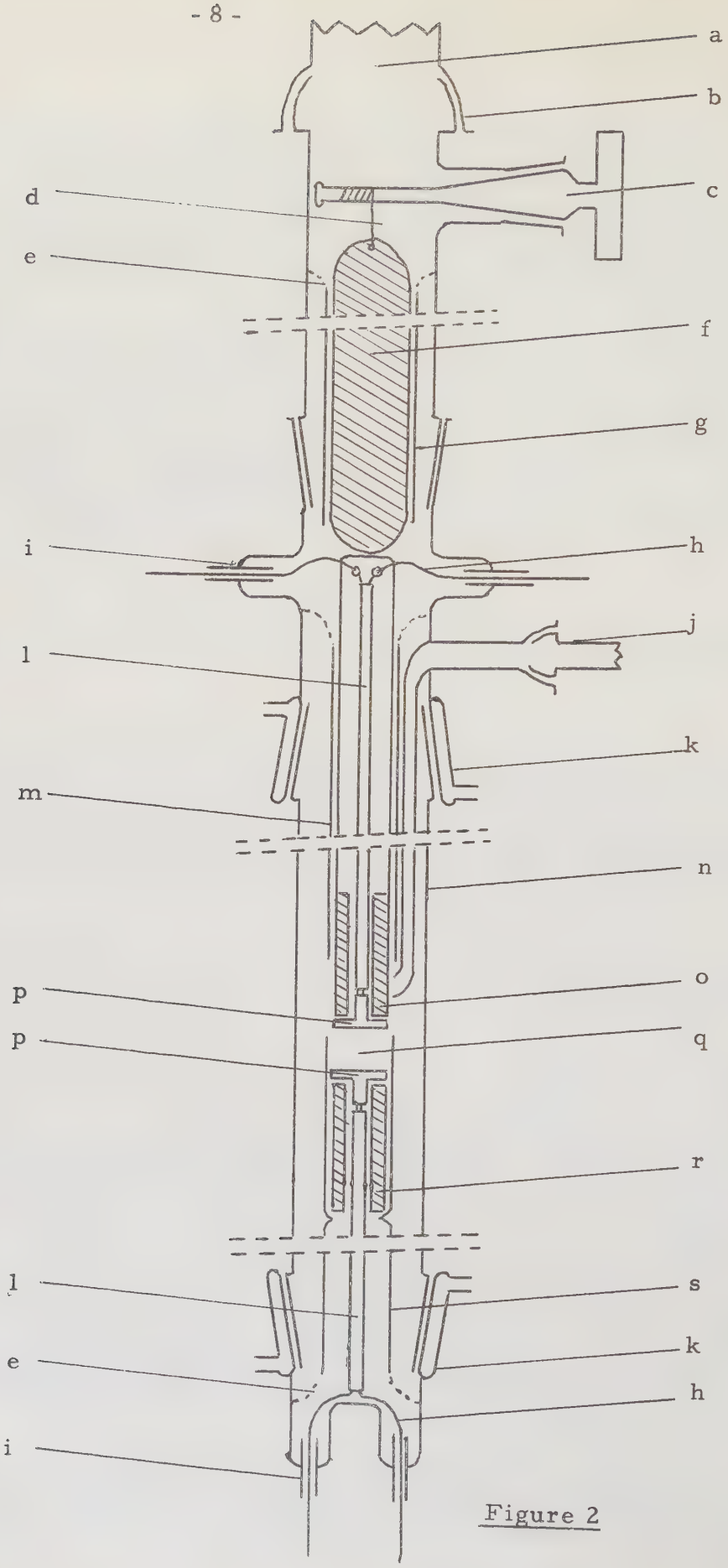


Figure 2

cylindres en réfractaire, recouverts d'amiante. La résistance chauffante est logée dans des alvéoles rectilignes, parallèles à l'axe de la cellule. L'enroulement n'est donc pas en spirale, mais en créneaux autour de la cellule. Cette disposition correspond à une seule spire de sorte que l'induction produite est faible. La plage de température constante s'étend sur 70 mm. L'uniformité de la température des électrodes est vérifiée en connectant les deux thermocouples en montage différentiel et en mesurant la force électromotrice produite pour différentes températures de chauffage. De 25° à 500°C, la force électromotrice ne dépasse pas 0,02 mV, de sorte que la différence de température des électrodes de platine n'excède pas 0,05°C. Le four est alimenté par un montage "tout ou peu". La régulation, effectuée à l'aide d'un des deux thermocouples branché sur un potentiomètre enregistreur-régulateur PHILIPS, donne une constance de température de 0,5°C près, dans le domaine compris entre 50 et 500°C.

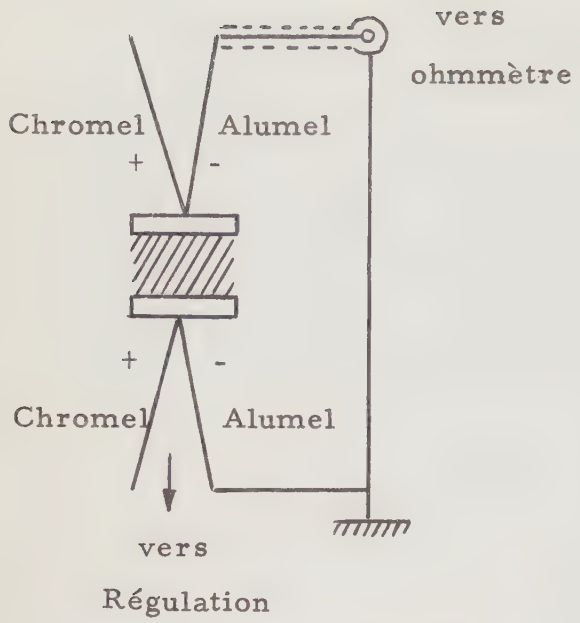
C : MESURE DES RESISTANCES

Les thermocouples sont soudés sur les électrodes de platine de la cellule (Figure 3a). Il est donc possible d'utiliser un des fils de chaque thermocouple pour mesurer la résistance de l'échantillon. Le thermocouple de régulation de la température se trouvant mis à la terre par l'intermédiaire de l'enregistreur, la mesure de la résistance se fait par une électrode à la terre, l'autre électrode étant reliée à l'appareil de mesure par un cable blindé.

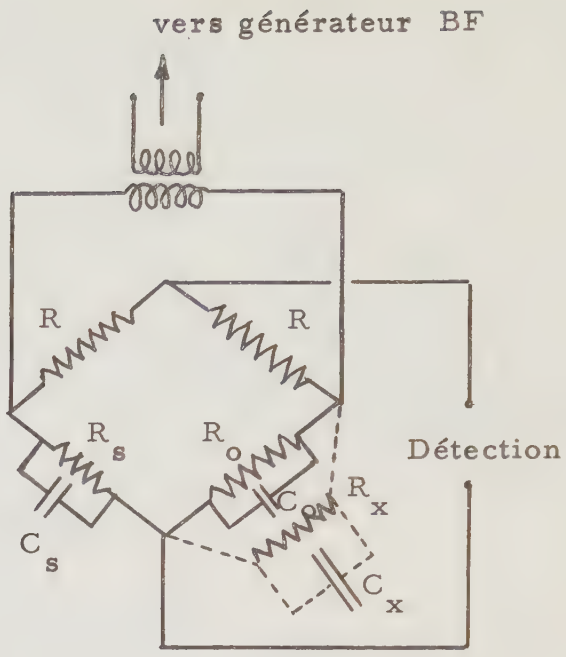
1) Mesure de résistance en courant alternatif.

Le schéma de montage est représenté sur la figure 3b. Un générateur basse fréquence (0-200 kHz) fournissant une tension variable de 0 à 50 V alimente le pont sous courant alternatif. LEEDS et NORTHRUP 1554 A_2. Le système de détection, placé à la sortie du pont, se compose d'un amplificateur qui accroît la sensibilité d'un millivoltmètre électronique, utilisé comme appareil de zéro. L'ensemble permet d'apprécier la variation de 0,01 Ω de l'une des résistances du pont.

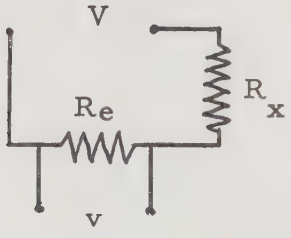
Après le réglage du pont qui consiste à équilibrer les résistances R_o et R_s et les capacités C_o et C_s, la résistance capacitive à mesurer R_x et C_x est branchée en parallèle avec R_o. Pour rétablir l'équilibre, il faut faire varier R_s de :



(a)



(b)



(c)

Figures 3

$$\Delta R_s = R'_s - R_s \qquad (7)$$

et C_s de :

$$\Delta C_s = C_{s'} - C_s \qquad (8)$$

R_x et C_x sont alors donnés par les équations :

$$\sigma_x = \frac{1}{R_x} = \frac{1}{R'_s} - \frac{1}{R_s} = \frac{R_s - R_{s'}}{R_s R'_s} = \frac{\Delta R_s}{R'_s R_o} \quad \text{car } R_s = R_o \qquad (9)$$

$$C_x = C_{s'} - C_x = \Delta C_s = C_{s'} - C_o \quad \text{car } C_s = C_o \qquad (10)$$

La capacité est déterminée à un picofarad près, tandis que les résistances sont mesurées avec une erreur relative inférieure ou égale à 1 % dans le domaine 1 Ω - 10 MΩ.

2) Mesure en courant continu

L'emploi de l'Iso-R-Mètre Lemouzy permet de couvrir le domaine de résistance allant de $5.10^5 \Omega$ à $10^{16} \Omega$ avec une précision au centre de l'échelle de lecture de :

1 %	jusqu'à	$10^{11} \Omega$
2 à 3 %	"	$10^{13} \Omega$
3 à 5 %	"	$10^{16} \Omega$

Le principe de fonctionnement (figure 3 c) consiste à amplifier une tension v produite aux bornes d'une résistance étalon R_e, par un courant passant également dans la résistance à mesurer R_x. La tension V est variable de 0 à 500 v.

L'équation : $$R_x = R_e \left(\frac{V}{v} - 1 \right) = f(v) \qquad (11)$$

montre que R_x est une fonction de v lorsque R_e et V sont déterminés.

MATIERES PREMIERES.

1 - Oxyde de zinc -

Afin d'obtenir un produit pur, exempt de gaz adsorbés et n'ayant subi aucune modification superficielle du fait de l'air ambiant, l'oxyde de zinc est préparé directement dans le porte-échantillon de la cellule de conductivité, par déshydratation sous vide de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, obtenu de la manière suivante : (44)

70 g de chlorure de zinc pur du commerce (Merck) sont dissous dans un litre d'eau distillée. L'hydroxyde est précipité sous forme de gel par addition de 500 ml de solution de soude 2N. Le précipité lavé, mais non débarrassé de tous les ions étrangers, est dissous dans 2000 ml d'ammoniaque pure du commerce R. P. (10 M), étendue de 1500 ml d'eau distillée. La solution limpide obtenue est ensuite débarrassée d'ammoniac par ébullition sous pression réduite (15 mm de Hg) à 30°C. Le précipité blanc cristallin est lavé et séché sous vide, à température ordinaire, jusqu'à poids constant.

Analyse - La perte au feu, à l'air, à 800°C correspond à la teneur ZnO, H_2O. La teneur en NH_3, déterminée par la méthode micro-Kjeldahl est de 0,02 %, la teneur en ions chlorure Cl^- est inférieure à la sensibilité de la réaction au nitrate d'argent. Les diagrammes de diffraction X par la méthode Debye-Scherrer, correspondent à la structure de l'hydroxyde γ-orthorhombique. Le chauffage sous vide (10^{-5} mm Hg) à 110°C pendant une nuit, conduit à un oxyde hydraté jaunâtre qui correspond à la teneur $ZnO; 0,1\ H_2O$ (16).

2 - Oxyde de zinc contenant des ions étrangers.

Des cations de valence différente de celle de l'ion Zn^{++} ont été introduits dans l'oxyde de zinc. Ces produits qui ont des propriétés différentes de celles de l'oxyde de zinc pur, seront appelés oxydesde zinc "dopés".

a) Dopage au lithium - La méthode consiste à remplacer partiellement, tout au moins en surface, des ions Zn^{++} par Li^{+}. De l'hydroxyde de zinc en poudre, préparé comme il est indiqué plus haut, est additionné d'une solution de lithine LiOH. Le mélange est évaporé à sec sous pression réduite et à température ordinaire. La poudre obtenueconduit, après déshydratation sous vide à 110°C, à de l'oxyde de zinc contenant 3,25 atomes de lithium pour cent atomes de zinc.

b) Dopage au gallium - La méthode est sensiblement la même, mais la solution aqueuse de lithine est remplacée par une solution ammoniacale d'hydroxyde de gallium. Cet hydroxyde est préparé par précipitation par l'ammoniaque d'une solution aqueuse de chlorure de gallium. Le précipité obtenu est lavé et redissous dans l'ammoniaque. Le produit final contient 3,03 atomes de gallium pour cent atomes de zinc.

Les surfaces spécifiques des différents oxydes de zinc ont été mesurées gravimétriquement selon la méthode B.E.T. à la balance de Mc Bain par adsorption de krypton à la température de l'azote liquide.

Tableau I

Surface spécifique en m^2/g	ZnO(Li)	ZnO	ZnO(Ga)
Après déshydratation sous vide à 110°C	30	30	30
Après activation sous vide à 250°C	32,5	31	32
Après activation sous vide à 400°C		10	

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES SEMICONDUCTEURS.

I - Définition

Le terme semiconducteur exige une définition. C'est un matériau dont la conductivité est comprise entre celle des bons conducteurs comme les métaux et celle des isolants comme les céramiques. A température ordinaire, la conductivité des métaux est de l'ordre de 10^4 à 10^6 mho , tandis que celle des isolants varie de 10^{-22} à 10^{-10} mho. La conductivité des matériaux classés semiconducteurs s'étend de 10^{-9} à 10^3 mho. Mais dans cette échelle, se trouvent aussi les conducteurs ioniques et de plus, il existe dans certaines conditions, des semiconducteurs ayant une conduction proche de celle des métaux. Aussi un autre critère qui distingue les semiconducteurs des métaux est le coefficient de température de conductivité qui est négatif pour les premiers et positif pour les seconds. Cependant les isolants présentent la même propriété. Il faut alors faire appel à la structure électronique des solides pour caractériser ces différents types de conducteurs.

2 - Electrons et trous

Dans chaque atome faisant partie d'un groupe ou d'une molécule, certains électrons restent groupés autour du noyau, leurs mouvements sont restreints et régis par des lois bien déterminées. D'autres, participant aux liaisons entre les atomes sont mobiles, mais leur répartition globale dans le groupe d'atomes est bien définie. Ce sont les électrons de valence. Une troisième catégorie d'électrons dont la position dans le matériau est répartie au hasard, constitue les électrons libres. Sous l'effet d'un champ magnétique, ces électrons se déplacent dans la direction opposée au vecteur champ et sont responsables de la conductivité.

Il y a par contre, dans un réseau d'atomes, des sites où un électron est manquant. Par convention, ce site est appelé un trou. Comme les électrons libres, ces trous peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique, mais dans la direction du champ. L'absence d'un électron correspondant à une charge positive, le trou est dit positif. Electrons et trous assurent la conductivité. Quand leur nombre est faible, le solide est isolant mais si leur quantité augmente, le matériau devient conducteur. Mais la distinction entre isolant, semiconducteur et conducteur du seul point de vue de la conductivité est insuffisante.

3 - Bandes d'énergie -

Des considérations de mécanique quantique appliquées aux électrons, montrent que l'énergie des électrons d'un atome inclus dans un groupe d'atomes, varie suivant qu'il s'agit d'électrons de valence ou d'électrons libres. De plus, l'ensemble des énergies possibles pour chaque type d'électrons forme des bandes sur le diagramme, représentant l'énergie de l'électron en fonction de la distance à l'intérieur du cristal (figure 4). Il existe une bande pour les électrons de valence admettant une limite supérieure E_v et une bande pour les électrons libres appelée bande de conductivité dont la limite inférieure est E_c. Entre ces deux bandes, il y a la bande interdite représentant tous les niveaux d'énergie interdits par des considérations quantiques. Dans les isolants, la bande de valence est pleine, la bande de conduction est vide et aucun mouvement de charge ne résulte de l'application d'un champ électrique. Dans un métal, ou bien la bande d'énergie supérieure contenant des électrons est partiellement remplie comme c'est le cas des métaux alcalins, ou bien une bande remplie chevauche une bande vide (métaux bivalents) et il y a au moins un électron de valence par atome dans ces bandes. Ces électrons sont libres de se déplacer dans un champ et puisqu'ils sont présents en grand nombre, la conductivité est élevée. Dans les semiconducteurs, la situation électronique est intermédiaire. Seuls quelques électrons provenant de la bande de valence passent dans la bande de conduction et de ce fait la conductivité est faible.

4 - Semiconductivité intrinsèque

Dans un cristal, l'élevation de température provoque la rupture de quelques liaisons ce qui, en libérant par excitation thermique des électrons de ces liaisons, entraîne une conductivité par électrons et par trous. Sous l'effet d'un champ électrique, un électron et un trou se déplacent en sens opposé. Le nombre d'électrons et de trous produits thermiquement donne une conductivité croissante avec la température. Lorsqu'un électron rencontre un trou, une liaison se reforme par "recombinaison". Un phénomène continuel de génération thermique et de recombinaison peut être envisagé de telle sorte qu'il y ait un équilibre. En élevant suffisamment sa température, un matériau isolant peut avoir un comportement analogue.

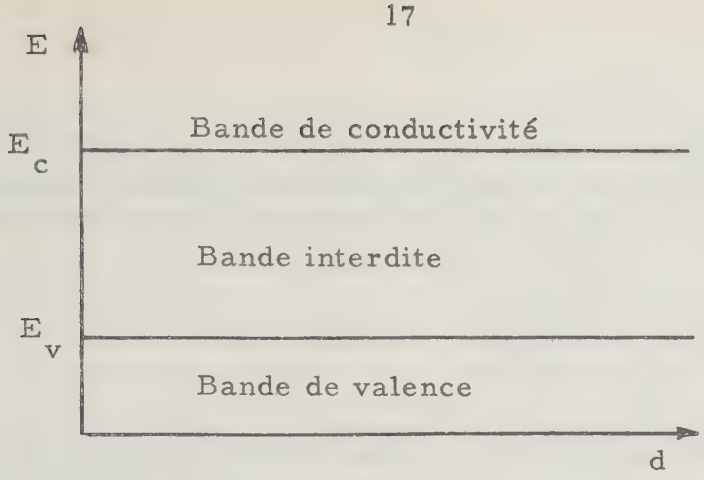


Fig. 4

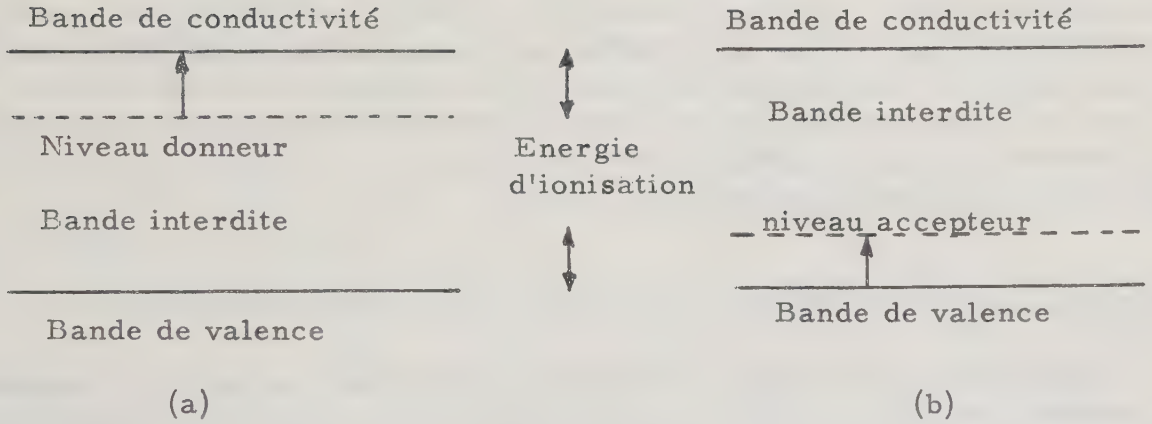


Fig. 5

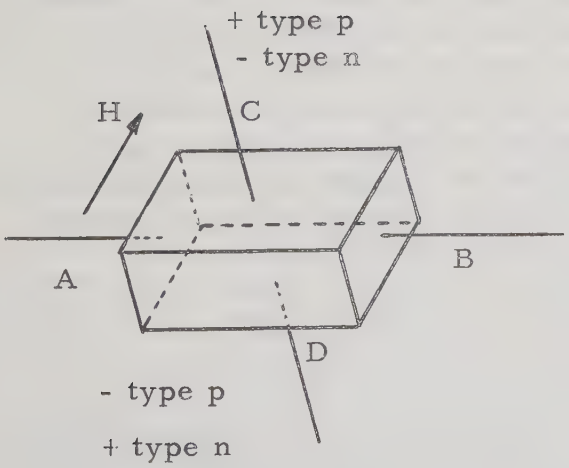


Fig. 6

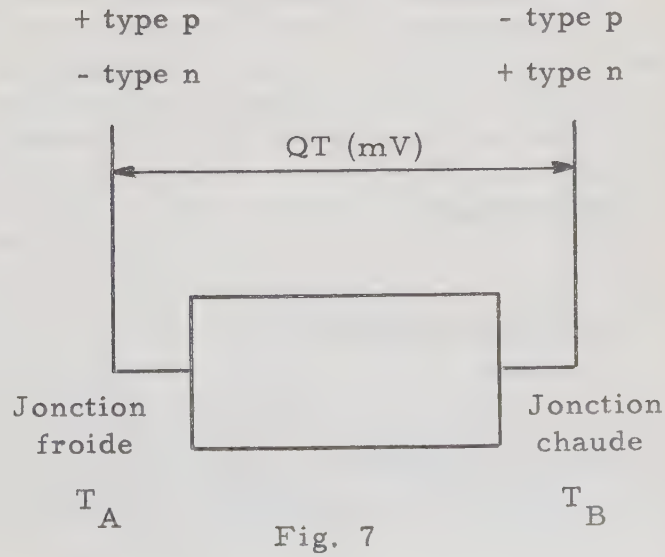


Fig. 7

La température nécessaire pour atteindre ce résultat dépend de la largeur de la bande interdite puisque dans la représentation des bandes d'énergie, le processus correspond au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conductivité.

5 - Semiconductivité due aux impuretés

Du point de vue électronique, la bande de valence peut être considérée comme un ensemble de niveaux donneurs puisque le saut d'électrons de cette bande à la bande de conductivité accroît la conductivité. La largeur de la bande interdite limite le phénomène. Le caractère semiconducteur peut cependant être accru si la largeur de la bande interdite est réduite par création de niveaux donneurs d'électrons proches de la bande de conductivité (figure 5 a). Le même résultat peut être obtenu en considérant les trous par formation de niveaux accepteurs proches de la bande de valence (figure 5 b). La création de niveaux donneurs ou accepteurs n'est pas une propriété intrinsèque du solide. Elle dépend de la modification du matériau par des méthodes appropriées et notamment par l'introduction d'impuretés dans le réseau ionique du solide, tels que des ions de valence inférieure ou supérieure à celle de l'ion principal.

6 - Non stoechiométrie

Dans un réseau ionique, l'excès ou le défaut par rapport à la composition stoechiométrique de l'un des ions normaux, peut être considéré comme une impureté.

Le solide étant électriquement neutre, les charges supplémentaires dues à un excès ou un défaut d'ions se répartissent sur les ions voisins. Il existe donc des électrons, ou des trous, liés à quelques ions qui ne participent ni aux liaisons interioniques, ni à la conductivité. Leur énergie se place à un certain niveau à l'intérieur de la bande interdite. Ces électrons ou trous nécessitent une excitation thermique bien plus faible que ceux de la bande de valence pour devenir des porteurs de courant. La présence de défauts confère donc le caractère semiconducteur à un isolant ou à un semiconducteur intrinsèque pour une température plus basse.

7 - Types de semiconducteurs

Les semiconducteurs qui ont un excès d'électrons de conductivité par rapport aux trous sont dits du type normal ou n parce que leur conductivité provient du déplacement de charges négatives. Lorsque la conductivité est due aux trous qui peuvent être assimilés à un déplacement de charges positives, le semiconducteur est du type positif ou p.

Un des traits caractéristiques des semiconducteurs est la variation de conductivité en fonction de la température. Dans un métal, l'agitation thermique des électrons libres qui sont en très grand nombre augmente lorsque la température croît. La fréquence des collisions de ces électrons avec le réseau croît et la conductivité diminue lorsque la température augmente. L'augmentation de la conductivité d'un semiconducteur avec la température est due par contre à l'ionisation des centres d'impuretés. Dans un métal, le nombre d'électrons libres varie peu avec la température, et la variation relative de conductivité est faible tandis que dans un semiconducteur, cette variation qui dépend de la concentration des porteurs de courant est grande et la conductivité croît en général avec la température.

8 - Equilibre des électrons et des trous.

La probabilité $f(E)$ pour qu'un électron dans un solide occupe un état d'énergie E est donnée par la loi de répartition statistique de FERMI-DIRAC :

$$f(E) = 1 / \quad 1 + \exp(E - E_f)/kT \qquad (12)$$

k est la constante de Boltzmann, E_f est un paramètre appelé énergie de Fermi et T la température absolue.

Des considérations thermodynamiques montrent que :

$$E_f = \mu \qquad (13)$$

où μ est le potentiel électrochimique ou énergie libre partielle molaire par électron. Dans un semiconducteur, l'énergie de Fermi se place à un certain niveau à l'intérieur de la bande interdite. Lorsque le niveau de Fermi atteint l'énergie E_c de la bande de conductivité, le semiconducteur est dit dégénéré, la concentration des porteurs devient indépendante de la température et la conductivité semblable à celle d'un métal.

9 - Conductivité électrique

La conductivité totale σ est la somme des conductivités partielles σ_n et σ_p dues respectivement aux électrons et aux trous. Chacune de ces conductivités est proportionnelle au nombre d'électrons n et de trous p, et à leurs mobilités m_n et m_p. Cependant, dans l'équation (14), un des termes $qm_n n$ ou $qm_p p$ prédomine, soit du fait d'une grande différence entre n ou p ou entre m_n et m_p

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_n + \sigma_p = qm_n n + qm_p p \qquad (14)$$

10 - Effet Hall

Les mesures de conductivité donnent seulement la valeur du produit de la mobilité par la concentration des porteurs. Le signe et le nombre des porteurs peuvent être estimés par les mesures du coefficient Hall R dans l'équation (15) :

$$V = 10^{-8} R.H.I/t \qquad (15)$$

où V est la différence de potentiel en volts apparaissant aux bornes C et D d'un solide parallélipipédique qui est parcouru par un courant I (en ampères) de A en B sous l'effet du champ H (en gauss) à travers l'épaisseur t en centimètres (figure 6).

Le coefficient Hall est inversement proportionnel au nombre des porteurs de courant :

$$R_n = \frac{1}{nq} \quad \text{(électrons)} \qquad (16)$$

$$R_p = \frac{1}{pq} \quad \text{(trous)} \qquad (16')$$

La connaissance de la conductivité et de l'effet Hall permet de calculer les valeurs des mobilités des porteurs d'après les équations :

$$R_n \sigma_n = m_n \qquad (17)$$

$$R_p \sigma_p = m_p \qquad (17')$$

11 - Effet Seebeck

L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique Q est la force électromotrice en volt par degré créée en deux points voisins A et B d'un solide, chauffés à des températures différentes T_A et T_B (Figure 7). Le signe de l'effet Seebeck indique le type de conducteur. D'autre part, la valeur Q est reliée à l'effet Peltier π par la relation de Kelvin :

$$QT = \pi = (E_c - E_f) + 2\,kT \quad \text{pour le type n} \qquad (18)$$

$$QT = \pi = (E_f - E_v) + 2\,kT \quad \text{pour le type p} \qquad (19)$$

La mesure de Q donne directement la position du niveau de Fermi.

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC PUR

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons en poudre, placés dans la cavité cylindrique du porte-échantillon de la cellule de conductivité. 400 mg d'hydroxyde sont utilisés pour chaque essai. Cette valeur est calculée de manière à ce qu'après déshydratation, la hauteur d'oxyde de zinc pulvérulent soit de 0,7 centimètre. La section de l'échantillon étant de 0,7 cm^2, le rapport l/s reste constant et égal à 1. De cette façon, il est possible d'utiliser directement la valeur de la résistance en ohm ou de son inverse la conductance en mho . Les valeurs de la résistivité ρ ou de la conductivité σ calculées à partir de la résistance mesurée et des dimensions de l'échantillon ne représentent pas la conductivité vraie puisque dans notre cas l'échantillon n'est pas massique mais formé de grains. De plus, la conductivité d'un solide semiconducteur est fortement influencée par l'état de la surface. MORRISON (45) a montré que lorsque le rapport surface/volume de l'oxyde de zinc se rapproche de 10^3 cm^{-1}, le rôle de la surface devient prépondérant dans l'analyse des mesures de conductivité. Cette valeur correspond à une surface de 0,1 m^2/g ou à des particules de 10 μ environ de dimensions linéaires. Il est donc certain que les mesures effectuées sur nos échantillons ayant une surface spécifique minimum de 10 m^2/g se rapportent uniquement aux propriétés de surface.

La conductivité de l'oxyde de zinc a été mesurée en courant continu dans le domaine de résistances s'étendant de 5.10^5 à $10^{16}\Omega$ et en courant alternatif de fréquence 1000 Hz dans le domaine de 1 à $10^8\Omega$. De cette façon, les résistances comprises entre 5.10^5 et $10^8\Omega$ peuvent être mesurées successivement en courant alternatif et en courant continu. Dans cet intervalle, nous avons toujours trouvé un excellent accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes.

Cependant les mesures de la conductivité des semiconducteurs en courant continu sont sujettes à des erreurs importantes. L'emploi de tensions trop élevées aux bornes de la résistance à mesurer provoque des effets de polarisation

qui se manifestent par des valeurs décroissantes de la résistance. pendant la mesure. D'autre part, la loi d'ohm n'est pas vérifiée si les résistances de contact entre les grains emporte sur la résistance superficielle des grains. Comme les premières augmentent avec l'intensité du courant utilisé, il est possible de les rendre négligeables par l'emploi de faibles intensités. Lors de l'utilisation de notre ohmmètre (Iso-R-Mètre), la tension maximum employée est de 12,5 V ce qui, pour une résistance de $10^6 \Omega$ correspond à un courant de 12,5 μA environ. Lors de l'emploi du pont de mesures en courant alternatif pour les résistances inférieures à $10^8 \Omega$ l'intensité du courant est très faible du fait même du principe de la mesure.

Enfin, il a été observé que les valeurs de la conductivité ne variaient pas de manière sensible avec la fréquence du courant alternatif utilisé. En effet, la conductivité mesurée étant une conductivité de surface, l'effet pélliculaire se manifeste déjà pour les plus faibles fréquences.

PREMIERE PARTIE

VARIATION DE LA CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC SOUS VIDE AVEC LA TEMPERATURE.

L'influence de la température sur la conductivité des semiconducteurs est une des propriétés les plus caractéristiques. Comme la nature et la pression du gaz environnant interviennent aussi sur les variations de la conductivité en provoquant des modifications des propriétés superficielles du solide, les essais doivent être effectués dans le vide. BEVAN et ANDERSON (25), travaillant sur des pastilles d'oxyde de zinc comprimé sous 0,8 à 1,8 t/cm^2 et chauffé à 500 ou 1000°C ont montré que, pour des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-4} mm Hg, la conductivité n'est plus influencée par l'atmosphère gazeuse résiduelle. Les expériences ont donc été conduites sous une pression réduite de 10^{-5} à 10^{-6} mm Hg. Après déshydratation de l'hydroxyde de zinc sous vide à 110°C pendant 15 heures, l'oxyde de zinc engendré est chauffé rapidement jusqu'à 900°C puis refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. Les variations de conductivité sont notées au cours du chauffage et du refroidissement. La représentation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue donne la courbe A de la figure 8. La conductivité pendant la montée de la température reste faible de 110 à 200°C, augmente brusquement jusqu'à 400°C, puis atteint au dela une valeur sensiblement constante. A la température de 900°C, la conductivité reste stable, même si cette température est maintenue pendant une dizaine d'heures. Au cours du refroidissement, la conductivité augmente faiblement et les points obtenus s'alignent sur une droite. Il est alors intéressant de reproduire l'expérience mais en arrêtant le chauffage à 400°C (courbe B) et à 250°C (courbe C). La différence entre la courbe A et les courbes B et C réside dans les portions rectilignes de faible pente à température décroissante. Au cours du refroidissement, la conductivité diminue pour les courbes B et C alors qu'elle augmente très faiblement dans la courbe A, comme le montre le tableau II où les valeurs sont données en ohm^{-1} cm^{-1}. La non-coïncidence des courbes A, B, C au cours de l'élévation de température doit provenir d'un processus non équilibré car cette montée en température est effectuée rapidement.

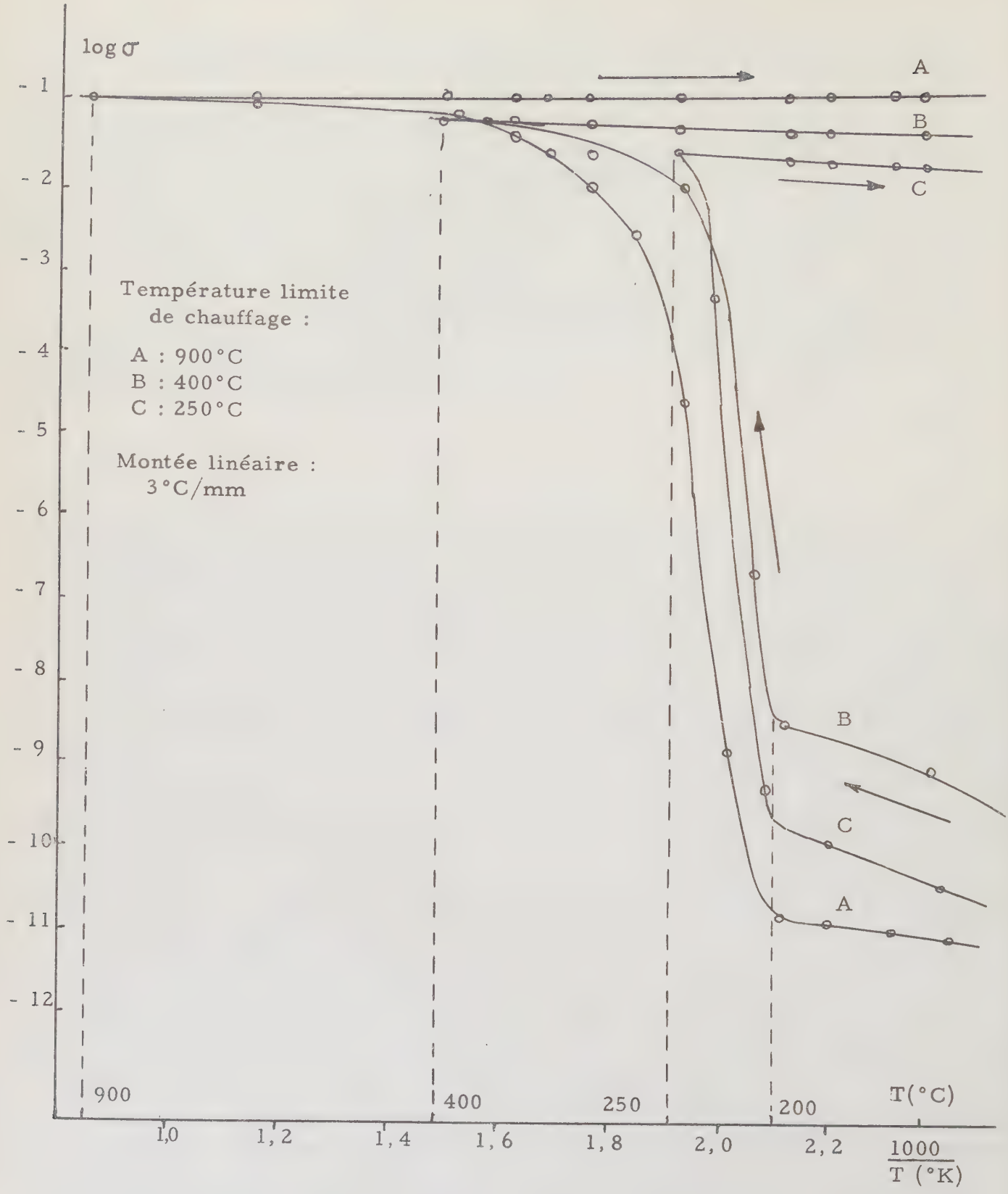

log σ
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
A
B
C
Température limite de chauffage :
A : 900°C
B : 400°C
C : 250°C
Montée linéaire : 3°C/mm
B
C
A
900
400
250
200
T(°C)
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
1000/T (°K)

Figure 8

Tableau II

	Traitt. préliminaire	Chauffage à température croissante jusqu'à :			Refroidissement	E_a
Essai	110°C	250°C	400°C	900°C	150°C	
A	$9,1.10^{-12}$			$10,2.10^{-2}$	$10,7.10^{-2}$	< 0
B	$6,6.10^{-12}$		$5,5.10^{-2}$		$4,0.10^{-2}$	0,029 eV = 0,7 kcal
C	$5,0.10^{-12}$	$2,25.10^{-2}$			$1,56;10^{-2}$	0,065 eV = 1,51 "

Les droites de refroidissement lent de la figure 8 correspondent à un processus réversible. En effet, si par exemple, l'échantillon B est rechauffé à 400°C sous vide, puis refroidi, les valeurs de conductivité aux différentes températures restent les mêmes. Ces droites ont pour équation :

$$\log \sigma = \frac{B}{T} + C \qquad (20)$$

qui peut être mis sous la forme :

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (21)$$

où A est une constante et E_a est l'énergie d'activation apparente de conductivité. E_a dépend de la température maximale de chauffage sous vide pour les échantillons d'oxyde de zinc étudiés. Le tableau II montre qu'il existe une température d'inversion entre 400°C et 900°C où l'énergie d'activation E_a doit s'annuler. Au-dessus de cette température, la conductivité augmente quand la température décroît, le coefficient de température est donc négatif comme pour un métal ; en dessous, l'oxyde de zinc a un comportement semiconducteur. Or, dans un tel matériau le nombre de porteurs de courant n qui est proportionnel à la conductivité est donné par la relation :

$$n \simeq 2\left(\frac{2\pi m^* k T}{h^2}\right)^{3/2} \times \exp\left\{\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right)\right\} \qquad (22)$$

où E_f est l'énergie du niveau de Fermi et E_c l'énergie minimale de la bande de conductivité. En comparant les équations (21) et (22), il apparaît que l'énergie d'activation apparente de conductivité E_a est en relation avec $E_f - E_c$ puisque la conductivité σ est proportionnelle au nombre de porteurs de courant n et

à leur mobilité m, comme le montre l'équation (14). Comme par ailleurs, il a été montré par différents auteurs (46) (47) (48) que la mobilité m varie peu au cours d'un chauffage à température modérée. il est possible d'admettre que l'énergie d'activation expérimentale est proportionnelle à $E_f - E_c$.

La variation de l'énergie d'activation de la conductivité, en fonction de la température maximale de chauffage, peut être due à la création supplémentaire de donneurs d'électrons, au moins dans la couche de surface de l'oxyde de zinc. Ces donneurs sont responsables de l'augmentation de la conductivité et leur niveau d'énergie se rapproche de celui de la bande de conductivité. Lorsque le niveau de Fermi atteint et dépasse la bande de conductivité, le semiconducteur est dégénéré et se comporte comme un métal, ce qui correspond à une énergie d'activation négative.

Tableau III

Trait.t préalable	T°C de la mesure	atmosphère ambiante	Q μV/°C	QT (eV)	Signe de l'ef.Seebeck	Type
vide 400°C	400°C	vide	160	0 101	négatif	n
vide 400°C	150°C	vide	425	0,180	"	n
O_2 (160 mmHg) 400°C	400°C	O_2 (160 mm Hg)	108	0,073	"	n
O_2 (160 mm Hg) 400°C	150°C	O_2 (160 mm Hg)	1380	0,058	"	n

Les mesures d'effet Hall par P.H. MILLER (21), E.E HAHN (22) et d'effet Seebeck par HUTSON (49), HOGARTH (29) sur des monocristaux d'oxyde de zinc et sur la poudre dans ce travail (Tableau III), montrent que l'oxyde de zinc est un semiconducteur du type n. Les porteurs de courant sont donc des électrons libres. Le chauffage sous vide provoque l'ionisation des atomes de zinc formés par la réaction :

$$ZnO \rightleftharpoons Zn + 1/2\ O_2 \qquad (23)$$

qui est fortement déplacée vers la droite, du moins en surface, du fait de l'élévation de température, de la faible pression régnant dans l'enceinte et de l'état de division du solide. L'ionisation peut produire des ions Zn^+ ou des ions Zn^{++} suivant les équilibres :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^+ + e^- \qquad (24)$$

$$Zn^+ \rightleftharpoons Zn^{++} + e^- \qquad (25)$$

Ces ions restent en équilibre dans le réseau et il est probable qu'ils se placent en position interstitielle (48). Cependant, au voisinage de la température de Tamman qui est de 900°C pour l'oxyde de zinc, le phénomène de diffusion volumique commence à se manifester et la dissociation peut intéresser l'intérieur des grains. A la surface, la concentration en électrons libres augmente et dépasse la concentration de dégénérescence. L'oxyde de zinc dégénéré superficiellement a un comportement métallique, ce qui explique le coefficient de température légérement positif obtenu lors du refroidissement d'un oxyde qui a été chauffé sous vide à 900°C. Un tel comportement peut être aussi entraîné par l'apparition d'une nouvelle phase telle que le zinc métallique enrobant l'oxyde. La conductivité est alors due à la présence du zinc, et non à l'oxyde. Cette hypothèse semble étayée par la condensation de zinc, observée sur les parois froides de la cellule dès que la température de chauffage sous vide de l'oxyde de zinc dépasse 500°C.

En résumé, le traitement de l'oxyde de zinc sous pression réduite à des températures comprises dans l'intervalle 200-450°C entraîne la création dans le réseau situé près de la surface, d'un solide non stoechiométrique contenant des atomes de zinc interstitiels plus ou moins ionisés. Aux températures supérieures à 450°C, l'oxyde peut devenir non stoechiométrique dans toute la masse mais une nouvelle phase apparaît en surface et confère à l'oxyde un comportement métallique. L'activité catalytique de l'oxyde de zinc pour la réaction d'hydrogènation de l'éthylène étant lié à la présence d'une non stoechiométrie superficielle (16), la température d'activation sous vide ne doit pas dépasser 450°C. En outre, un chauffage sous vide à une température inférieure à 250°C n'active pas le catalyseur (16). Ceci semble correspondre, sur la figure 8, à l'augmentation brutale de conductivité à partir de 200°C qui ne peut provenir que de l'apparition de la phase non stoechiométrique selon l'équilibre (23) et les équilibres d'ionisation (24) et (25).

DEUXIEME PARTIE.

CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC DANS L'AIR OU DANS L'OXYGENE.

La pression partielle de l'oxygène dans l'air à la pression atmosphérique normale (155 mm Hg) peut être sensiblement atteinte avec de l'oxygène pur en présence d'un piège à azote liquide. Ce mode opératoire a l'avantage d'éviter les difficultés de l'élimination des impuretés de l'air telles que la vapeur d'eau, le gaz carbonique ou l'oxyde de carbone qui peuvent réagir avec l'oxyde de zinc.

La conductivité d'un échantillon d'oxyde de zinc préalablement chauffé sous vide, diminue lorsqu'il est mis en présence d'oxygène. Elle varie avec la pression d'oxygène, la température et dépend aussi du traitement préalable de l'échantillon. Une étude systématique a été faite en maintenant constant deux de ces paramètres et en faisant varier le troisième. Cependant les variations de la conductivité en fonction du temps, pour une température et une pression d'oxygène constantes, étant trop rapides, n'ont pas pu être mesurées.

A - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

L'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité de l'oxyde de zinc est examinée après un chauffage préalable de l'échantillon sous vide (10^{-6} mm Hg) pendant 15 heures. Les températures limites de chauffage T_a de 400°C et 900°C ont été choisies. L'introduction d'oxygène est effectuée aux températures T_e de 150°C , 400°C et 600°C. La pression d'oxygène est établie par paliers de 10^{-4} à 160 mm Hg. A chaque palier, la pression est mesurée avec précision lorsque l'équilibre est atteint. La conductivité se stabilise au bout de vingt à cinquante minutes environ. Le diagramme de la Figure 9, représentant le logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la pression d'oxygène, comporte les courbes D et D' établies à 150°C et G à 400°C pour les échantillons chauffés sous vide à 400°C, la courbe E à 150°C et la courbe F à 600°C pour un chauffage sous vide à 900°C.

Mis à part la courbe E qui est sensiblement horizontale, les courbes D, D', G et F présentent des portions droites dont les pentes sont égales à 1/2 pour D, D' et G et 1/4 pour F. Ainsi, dans le domaine de variation linéaire de $\log \sigma$, en fonction de $\log p_{O_2}$, la conductivité σ peut s'exprimer par les équations :

$$\log \sigma = \log k - \frac{1}{m} \log p_{O_2} \qquad (26)$$

$$\sigma = k p_{O_2}^{-1/m} \qquad (27)$$

Cette loi de la variation de la conductivité avec la pression d'oxygène a été trouvée par différents auteurs à diverses températures et les valeurs de m sont données dans la Tableau IV.

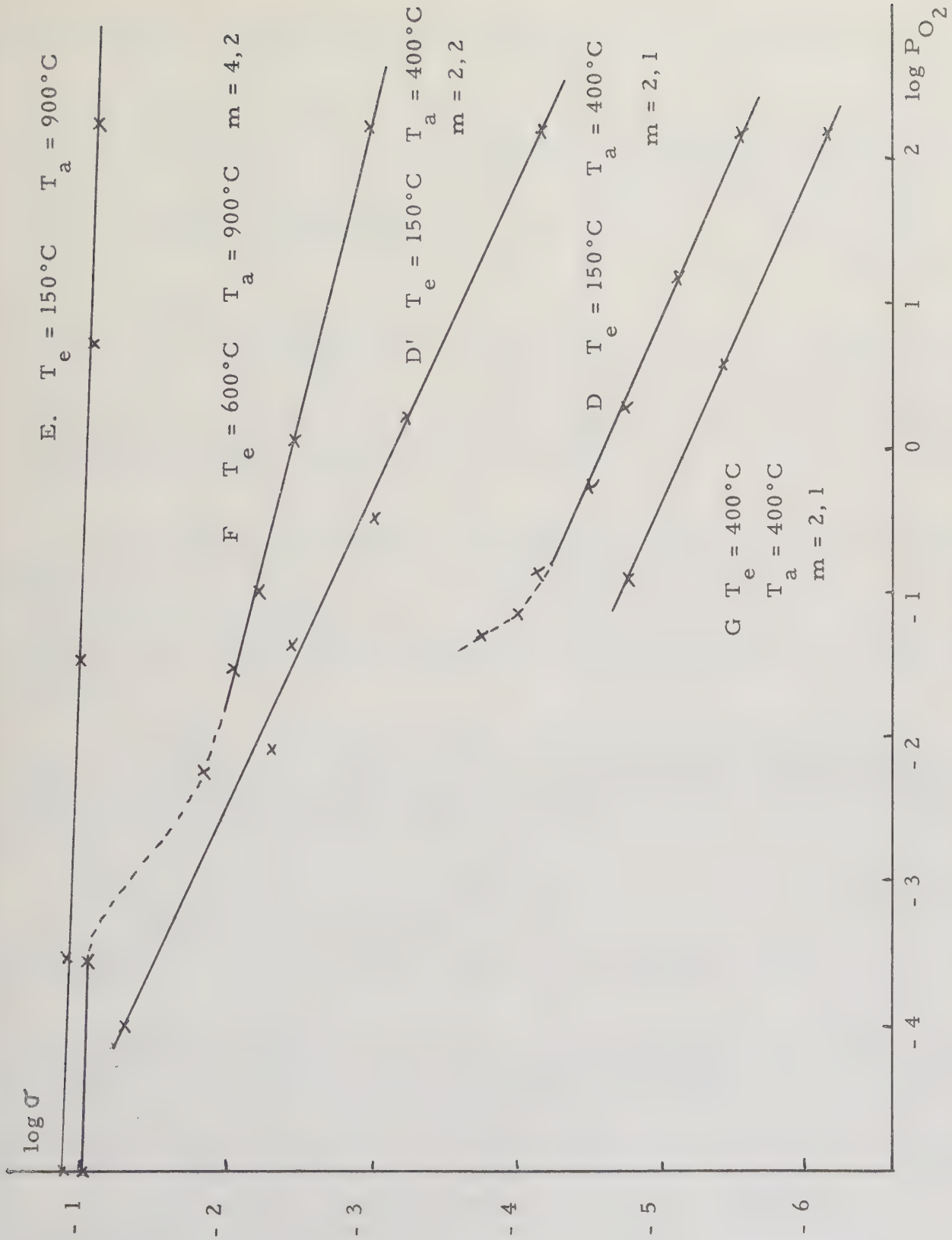

log σ
E. T_e = 150°C T_a = 900°C
F T_e = 600°C T_a = 900°C m = 4,2
D' T_e = 150°C T_a = 400°C
m = 2,2
D T_e = 150°C T_a = 400°C
m = 2,1
G T_e = 400°C
T_a = 400°C
m = 2,1
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 4
- 3
- 2
- 1
0
1
2
log P_{O_2}

Figure 9

Tableau IV

Températures de l'expérience	m	Auteurs
150°C courbe D	2,1	Présent travail
courbe D'	2,2	"
300°C	1,5	UCHIDA - OGINO (10)
400°C courbe G	2,1	Présent travail
600°C courbe F	4,2	"
530 - 630°C	4,1 - 4,5	BAUMBACH - WAGNER (24)
560 - 977°C	4,6 - 3,6	HOGARTH (29)
560 - 792°C	3,7 - 4,3	BEVAN - ANDERSON (25)
665°C	5,5	HAUFFE - BLOCK (26)

La cas de la courbe E de la Figure 9 peut s'interpréter à l'aide des résultats des mesures de conductivité sous vide. Un chauffage de 900°C sous vide fait apparaître une phase qui semble être du zinc métallique. Par refroidissement, le zinc formé, reste à la surface des grains d'oxyde et à 150°C, l'oxygène est sans action sur le solide. Il n'y a donc pas de variation appréciable de la conductivité lorsque la pression d'oxygène varie. Par contre, l'admission d'oxygène à 600°C sur un oxyde chauffé sous vide à 900°C provoque une variation de conductivité (courbe F). L'oxydation du zinc métallique superficiel doit avoir lieu et puisque la conductivité est fonction de la pression d'oxygène, un équilibre prend naissance entre l'oxygène gazeux et l'oxyde de zinc.

La comparaison des courbes D, D', G et F de la Figure 9, ainsi que les valeurs du Tableau IV montrent qu'il existe au moins deux domaines de température distincts, suivant la valeur du coefficient m. Sur de l'oxyde de zinc en poudre dégazé à 600°C pendant une minute, MORRISON et MILLER (47) ont effectué des mesures d'adsorption d'oxygène qui semblent être en relation avec les mesures de conductivité de BEVAN et ANDERSON (25) sur de l'oxyde de zinc fritté. Les premiers auteurs distinguent le domaine de chimisorption reversible qui est observé au-dessus de 450°C environ et qui correspond au domaine reversible de conductivité en fonction de la pression d'oxygène que BEVAN et ANDERSON ont situé au-dessus de 500°C environ. Ainsi, la région reversible de chimisorption ou de conductivité qui s'étend au-dessus de 450-500°C environ correspond aux valeurs de m voisines de 4, alors que la région irreversible en-dessous de ces

températures, correspond aux valeurs de m peu différentes de deux.

Plusieurs expériences ont été effectuées sur nos échantillons pour vérifier l'hypothèse de l'existence de deux domaines d'adsorption ou de conductivité. De l'oxyde de zinc est, au préalable, chauffé sous vide à 900°C , puis refroidi à 110°C. A cette température, de l'oxygène est admis à la pression de 160 mm Hg et l'oxyde est chauffé à température croissante à la vitesse de 3°C par minute de 110°C à 900°C. La conductivité de l'oxyde est notée à diverses températures au cours de la montée. Le diagramme $\log \sigma = f(\frac{1}{T})$ représenté sur la Figure 10, montre nettement un minimum de conductivité vers 500°C. En l'absence de mesures directes d'adsorption sur nos échantillons, cette courbe peut être comparée avec la courbe d'adsorption donnant le volume adsorbé en fonction de la température, obtenue par MORRISON et MILLER. Ces auteurs trouvent un maximum d'adsorption vers 450°C qui semble bien correspondre au minimum de conductivité situé vers 500°C car l'adsorption d'oxygène sur ZnO doit entraîner une diminution de la conductivité du solide.

Un maximum d'adsorption observé par MORRISON et MILLER est difficile à expliquer, s'il est admis que l'équilibre d'adsorption est réalisé pour toutes les températures. En effet, l'adsorption étant un phénomène exothermique, la quantité adsorbée réversiblement ne peut que décroître lorsque la température s'élève. Aussi faut-il admettre que pour les températures inférieures au maximum précédent, l'isobare d'adsorption ne correspond plus à un phénomène équilibré (47).

D'autre part, les expériences conduisant aux courbes D' et F de la figure 9 ont été poursuivies en évacuant l'oxygène à la même température que celle à laquelle l'oxygène avait été introduit.

Tableau V

Echantillon	sous vide avant admission d'oxygène	sous 160 mm Hg d'oxygène	Après évacuation d'oxygène 40 mn	Après évacuation d'oxygène 17 h
D' à 150°C	$6,9.10^{-2}\Omega^{-1}\,cm^{-1}$	$7,5.10^{-5}\Omega^{-1}\,cm^{-1}$	$3,9.10^{-4}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$	$5,4.10^{-4}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$
F à 600°C	$9,4.10^{-2}\Omega^{-1}\,cm^{-1}$	$1,1.10^{-3}\Omega^{-1}\,cm^{-1}$		$3,5.10^{-2}$

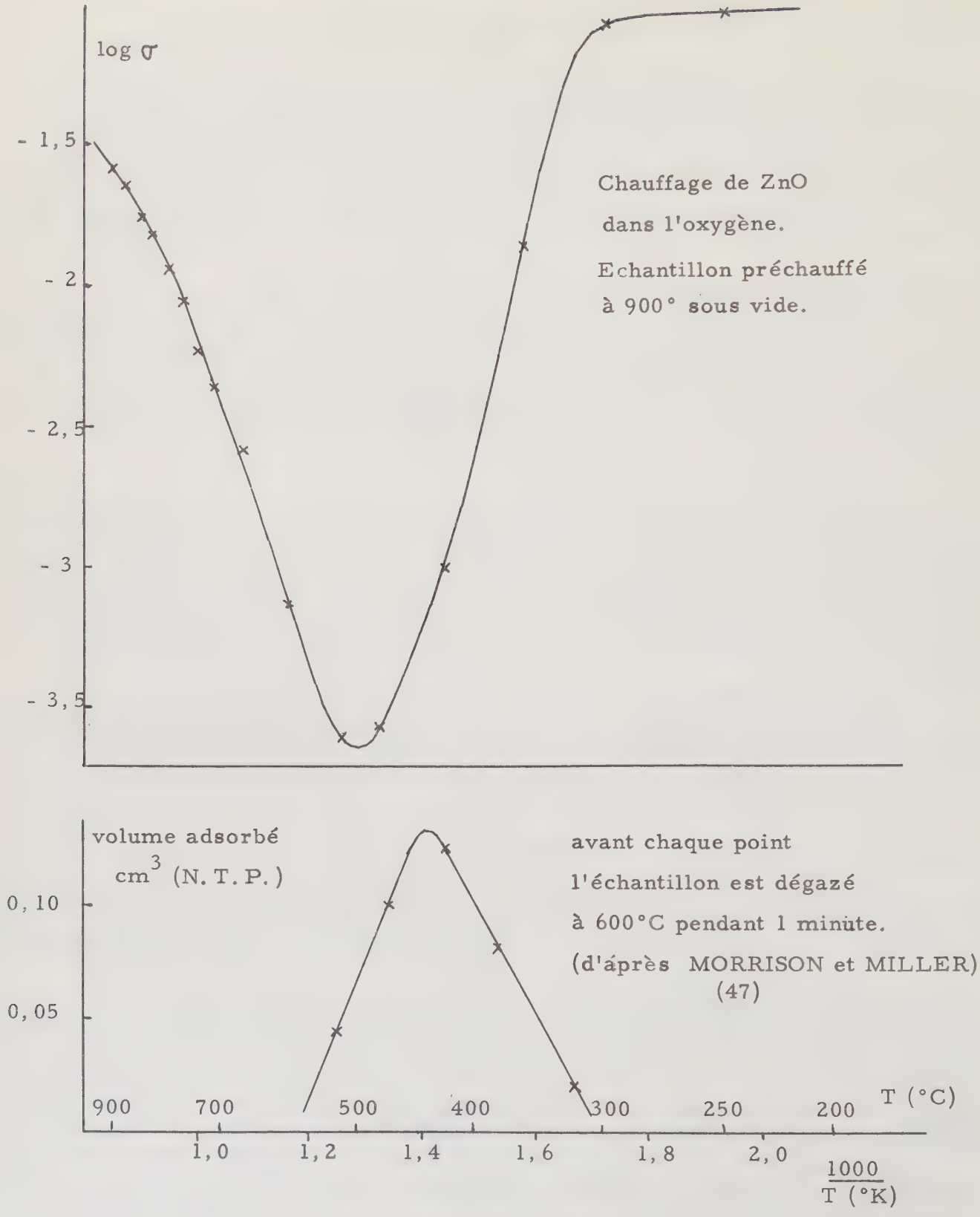

log σ
- 1,5
- 2
- 2,5
- 3
- 3,5
Chauffage de ZnO
dans l'oxygène.
Echantillon préchauffé
à 900° sous vide.
volume adsorbé
cm³ (N.T.P.)
0,10
0,05
avant chaque point
l'échantillon est dégazé
à 600°C pendant 1 minute.
(d'après MORRISON et MILLER)
(47)
900
700
500
400
300
250
200
T (°C)
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
1000
T (°K)

Figure 10

Les résultats du Tableau V montrent clairement que l'adsorption d'oxygène sur ZnO est réversible à 600°C, alors qu'elle est irreversible à 150°C. La faible différence entre les valeurs de la conductivité après évacuation d'oxygène et avant l'admission d'oxygène pour l'échantillon F à 600°C doit être due au frittage de l'oxyde qui est resté plus de 17 heures à 600°C, alors que ce frittage ne peut avoir lieu sur l'échantillon à 150°C. La conductivité après évacuation de l'oxygène doit correspondre pour l'échantillon F à la conductivité initiale compte-tenu de ce frittage. Quant à l'échantillon D' à 150°C, la conductivité après évacuation de l'oxygène montre qu'une certaine quantité de ce gaz s'est désorbée et c'est cette fraction seulement qui représente un phénomène reversible.

Deux théories ont été envisagées pour interpréter la chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde de zinc :

a) Equilibre avec l'oxygène aux températures supérieures à 500°C.
L'oxyde de zinc non stoechiométrique ou dégénéré contient dans le réseau des atomes de zinc interstitiels plus ou moins ionisés. A ces atomes, sont associés des électrons libres responsables de la conductivité. La diminution de celle-ci par chimisorption d'oxygène (Figure 9) doit correspondre à une recombinaison en surface des atomes de zinc interstitiels avec l'oxygène ce qui entraîne une diminution de la concentration superficielle en électrons libres. En effet, la variation de la conductivité observée au cours des expériences d'introduction d'oxygène sur l'oxyde de zinc, à des températures inférieures à la température de Tamman ne peut faire intervenir qu'un processus d'adsorption A la surface des grains d'oxyde de zinc, s'établit un équilibre avec la phase gazeuse :

$$ZnO \rightleftharpoons Zn^{+} + e^{-} + 1/2\, O_2 \qquad (28)$$

$$ZnO \rightleftharpoons Zn^{++} + 2\, e^{-} + 1/2\, O_2 \qquad (29)$$

La loi d'action de masse appliquée à ces équilibres permet d'écrire :

$$K_{28} = [Zn^{+}][e^{-}] \cdot p_{O_2}^{1/2} \qquad (28')$$

$$K_{29} = [Zn^{++}][e^{-}]^{2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \qquad (29')$$

Or : $[Zn^{+}] = 2\,[Zn^{++}] = [e^{-}] = n$ où n est la concentration en électrons libres. Les équations (28') et (29') deviennent :

$$K_{28} = n^{2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \qquad (28'')$$

$$K'_{29} = n^{3} \cdot p_{O_2}^{1/2} \qquad (29'')$$

La conductivité étant proportionnelle à la concentration en porteurs de courant, il apparaît que :

$$\sigma \sim n = K_1 \cdot p_{O_2}^{-1/4} \qquad (30)$$

$$\sigma \sim n = K_2 \cdot p_{O_2}^{-1/6} \qquad (31)$$

La droite F de la Figure 9 fournit une expression du même type. Cependant, l'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité étant relativement faible, il est difficile de déterminer l'exposant avec précision. La valeur de m est plus rapprochée de 4 que de 6 d'après nos résultats, ce qui montre que l'ionisation simple des atomes de zinc en excès a lieu d'abord et que le second électron provenant de la double ionisation se libère seulement à partir d'une fraction des ions Zn^+.

Ces considérations semblent montrer que l'adsorption ou la desorption, puisque le phénomène est reversible, peut être représentée par l'équilibre entre la phase gaseuse et l'oxygène adsorbé :

$$1/2\, O_{2\,(g)} + 2\, e^- \rightleftharpoons O^{--}_{(ads)} \qquad (32)$$

En effet, la loi d'action de masse conduit à la loi de variation de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène donnée par l'équation (30).

b) Equilibre avec l'oxygène aux températures moyennes (100 - 500°C).
UCHIDA et OGINO (10) étudiant la conductivité de l'oxyde de zinc, préalablement fritté à 600°C pendant 2 heures, en fonction de la pression d'oxygène à différentes températures (220 à 440°C) trouvent la valeur m = 1,5 dans l'équation (27). Pour interpréter leurs résultats, ces auteurs font appel à la théorie de l'adsorption équilibrée à une température déterminée.

Une adsorption moléculaire se produit d'abord entre l'oxygène de la phase gazeuse et un site S' à la surface de l'oxyde suivant l'équation :

$$S' + O_2 \rightleftharpoons S'O_2 \qquad (33)$$

Un complexe activé prend naissance par interaction des électrons quasi-libres avec $S'O_2$, ce qui provoque la diminution de conductivité :

$$S'O_2 + 2\, e^- \rightleftharpoons S'O_2^{--} \qquad (34)$$

Ce complexe réagit ensuite sur les sites S'' :

$$S'O_2^{--} + 2\, S'' \rightleftharpoons S' + 2\, S''O^- \qquad (35)$$

A l'équilibre, la loi d'action de masse, appliquée aux relations (33) (34) (35) donne :

$$K_{33} = \frac{[S'O_2]_{eq}}{[S']_{eq} \cdot p_{O_2}} \qquad K_{34} = \frac{[S'O_2^{--}]_{eq}}{[e]^2 [S'O_2]_{eq}} \qquad K_{35} = \frac{[S']_{eq}[S''O^-]^2_{eq}}{[S'']^2_{eq}[S'O_2^{--}]_{eq}}$$

c'est à dire :

$$K_{33} \cdot K_{34} \cdot K_{35} = \frac{[S''O^-]^2_{eq}}{[e]^2_{eq}[S'']^2_{eq} \cdot p_{O_2}} \qquad (36)$$

Si $[e]_o$ est la concentration en électrons libres pour l'oxyde de zinc sous vide et $[e']_{eq}$ la concentration en électrons libres consommés par l'ionisation des atomes d'oxygène durant l'adsorption, $[e]_{eq}$ est donné par :

$$[e]_{eq} = [e]_o - [e']_{eq} \qquad (37)$$

De plus :

$$[S'']_{eq} = [S'']_o - [S''O^-]_{eq} = [S'']_o - [e']_{eq} \qquad (38)$$

$$= [S'']_o - [e]_o + [e]_{eq}$$

La relation (36) s'écrit maintenant :

$$K_{33} \cdot K_{34} \cdot K_{35} = \frac{\left\{[e]_o - [e]_{eq}\right\}^2}{[e]^2_{eq} \cdot \left\{[S'']_o - [e]_o + [e]_{eq}\right\}^2} \times p_{O_2}^{-1} \qquad (39)$$

Il est admis que pour cet équilibre d'adsorption, le recouvrement de la surface par l'oxygène adsorbé est faible. Les concentrations $[S'']_o$ et $[e]_{eq}$ sont négligeables devant $[e]_o$ et l'équation (39) s'écrit simplement :

$$[e]^2_{eq} = \frac{1}{K_{33} \cdot K_{34} \cdot K_{35}} \cdot p_{O_2}^{-1} \qquad (40)$$

La conductivité, à une température donnée, étant proportionnelle à la concentration des électrons quasi-libres, il apparaît que :

$$\sigma = K.\ p_{O_2}^{-1/2} \qquad (41)$$

Les expériences D, D' et G de la figure 9, effectuées à des températures inférieures à 500°C, fournissent une expression du même type. Il faut donc admettre que l'adsorption d'oxygène a lieu suivant les équilibres (33) (34) et (35) dont le processus global peut être représenté par :

$$1/2\ O_{2\,(g)} + e^- \rightleftharpoons O^-_{(ads)} \qquad (42)$$

En effet, l'application directe de la loi d'action de masse à cet équilibre conduit à la valeur m = 2 dans l'équation (27).

En résumé, l'étude de la conductivité de l'oxyde de zinc en fonction de la pression d'oxygène permet d'envisager l'existence de deux types de chimisorption suivant la température. Aux températures inférieures à 450°C, il se produit une chimisorption en partie irreversible et en partie équilibrée qui peut être schématisée suivant la relation (42). Par contre, aux températures supérieures à 500°C, l'adsorption se fait avec une double ionisation de l'oxygène qui peut être représentée globalement par l'équation (32). Aux températures voisines de 450°, 500°C, la chimisorption suivant les deux types doit avoir lieu et la transformation réversible :

$$O^-_{(ads)} + e^- \rightleftharpoons O^{--}_{(ads)} \qquad (43)$$

peut être envisagée.

B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Des essais préliminaires ont consisté à étudier la conductivité d'un échantillon d'oxyde de zinc dans l'air au cours d'un chauffage jusqu'à 900°C et du refroidissement jusqu'à la température ambiante. L'oxyde de zinc de départ a été préalablement chauffé à 900°C dans l'air pendant une heure, puis conservé plusieurs jours à température ambiante. La figure 11 , où log σ est porté en fonction de $\frac{1}{T}$ représente la variation de conductivité au cours des montées de de température (courbes 1 et 3) et des refroidissements (courbe 2 et 4) d'un même échantillon. Au cours du deuxième chauffage (courbe 3), les extremums présentés par la courbe 1 se sont atténués. Des portions rectilignes peuvent en outre être observées sur ces courbes à partir desquelles une énergie d'activation de conductivité est calculée pour chaque pente. Les valeurs sont données dans le Tableau VI.

Tableau VI

Intervalle de Température	25 - 200°C	275 - 500°C	500 - 900°C
Courbe 1	1,30 eV = 30 kcal		1,50 eV = 34,5 kcal
Courbe 2	0,55 eV = 12,5 kcal	0,8 eV = 18,5 kcal	1,0 eV = 23 kcal
Courbe 3	0,55 eV = "	0,8 eV = "	1,50 eV = 34,5 "
Courbe 4	0,55 eV = "	0,8 eV = "	1,0 eV = 23 "

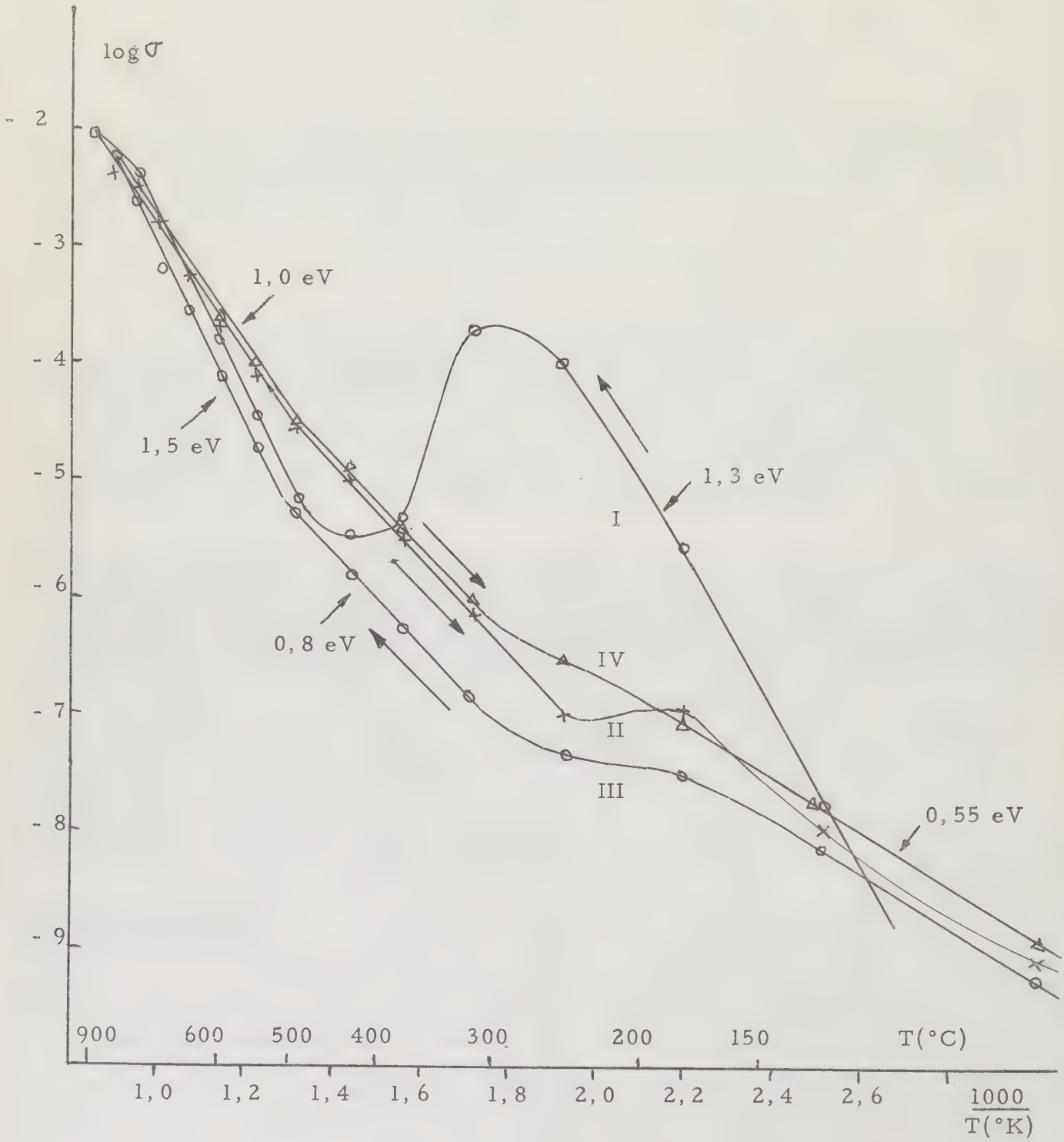

log σ
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
1,0 eV
1,5 eV
1,3 eV
0,8 eV
0,55 eV
I
II
III
IV
900
600
500
400
300
200
150
T(°C)
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
2,6
1000
T(°K)

Figure 11

L'interprétation de l'allure des courbes de la Figure 11 peut être faite en considérant l'équilibre (23) entre le solide et la phase aqueuse. A chaque température, la valeur de la conductivité de l'oxyde de zinc en présence d'oxygène se stabilise rapidement après quelques minutes, ce qui montre que les phénomènes se limitent à la surface du solide. Une adsorption ou une désorption doit avoir lieu, suivant que la température augmente ou diminue, ce qui modifie par un transfert d'électrons, la concentration en électrons libres, donc le nombre d'atomes de zinc interstitiels ionisés dans la couche superficielle suivant les équilibres (24) et (25).

Il a été montré antérieurement que la double ionisation des atomes de zinc est faible par rapport à l'ionisation simple et peut-être négligée. Examinons la loi du déplacement des équilibres (23) et (24) avec la température. Les constantes d'équilibre des réactions (23) et (24) s'écrivent :

$$K_{23} = \frac{[Zn]\, P_{O_2}^{1/2}}{[ZnO]} \qquad (23') \qquad\qquad K_{24} = \frac{[Zn^+]\, n}{[Zn]} \qquad (24')$$

n est la concentration en électrons libres dans la couche superficielle ZnO.

L'ensemble du solide étant électriquement neutre, il faut admettre que :

$$n = [Zn^+]$$

d'où il ressort, d'après les équations 23' et 24' que :

$$n = A \cdot K_{23}^{1/2} \cdot K_{24}^{1/2} \qquad (23'')$$

où : $A = [ZnO]^{1/2} \cdot P_{O_2}^{-1/4}$; = constante (24'').

La conductivité étant proportionnelle à la concentration en porteurs, pour une même mobilité, il vient :

$$\sigma = B \cdot K_{23}^{1/2} \cdot K_{24}^{1/2} \qquad (44)$$

$$\text{Ln}\ \sigma = C + 1/2\ \text{Ln}\ K_{23} + 1/2\ \text{Ln}\ K_{24} \qquad (45)$$

Les valeurs de $\text{Ln}K_{23}$ et $\text{Ln}K_{24}$ déduites des équations de Van't Hoff, permettent d'écrire que :

$$\text{Ln}\ \sigma = 2,303\ \log \sigma = C - \frac{\Delta H^\circ_{23} + \Delta H^\circ_{24}}{2\,RT} \qquad (46)$$

où ΔH°_{23} est la variation d'enthalpie de la réaction (23)

ΔH°_{24} est la " " " " (24)

L'équation (46) montre que $\log \sigma$ dépend linéairement de $\frac{1}{T}$.

Expérimentalement, ce fait n'est observé que pour les intervalles de températures donnés dans le Tableau VI.

Les parties rectilignes des courbes ne correspondent pas toutes à la même énergie d'activation. Ces différences d'énergie d'activation ainsi que les anomalies des courbes précédentes ont été expliquées par MORRISON (45) (46) en utilisant la théorie de WEISZ (50). MORRISON observe que lors de l'adsorption d'un gaz électronégatif sur un semiconducteur du type n, il se produit une barrière de potentiel à la surface du solide. La chimisorption d'oxygène sur l'oxyde de zinc nécessite donc pour le transfert d'électron le passage de la barrière de potentiel. Dans ce cas, la vitesse de chimisorption v est conditionnée par l'étape lente du transfert et est donnée par la relation :

$$v \sim \exp\left(\frac{-Eb + \mu}{kT}\right) \qquad (47)$$

où Eb est la barrière de potentiel à la surface de ZnO que doit traverser l'électron pour passer du niveau donneur à l'oxygène adsorbé et μ est le niveau de Fermi (Figure 12).

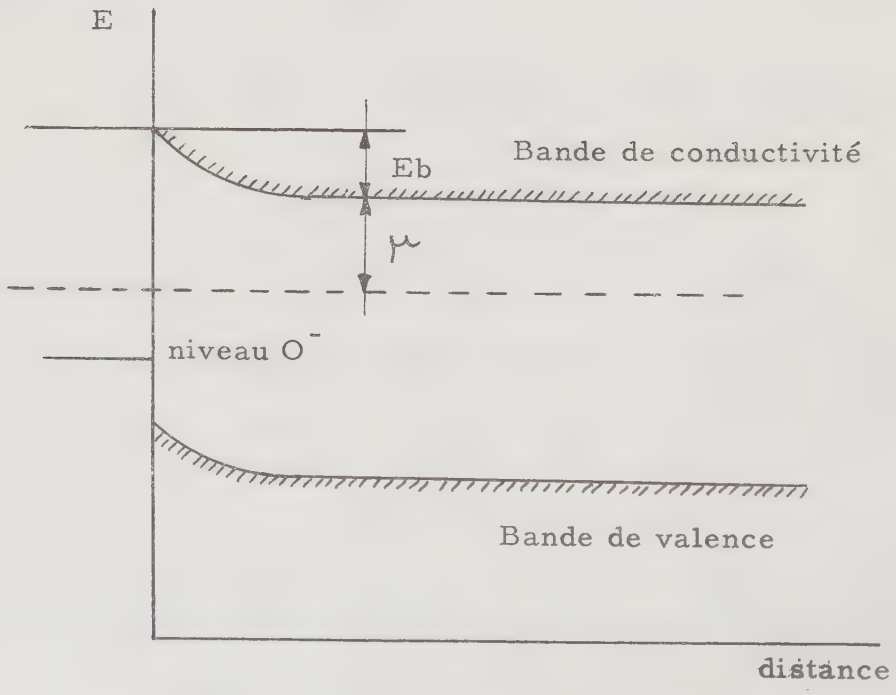


Figure 12

La valeur de Eb dépend du nombre d'atomes d'oxygène chimisorbés et augmente avec le recouvrement de la surface par l'adsorbat. Lorsque la température diminue, l'équilibre (23) est de plus en plus déplacé vers la gauche, de même, le recouvrement de la surface par l'oxygène augmente. Dans ces conditions, Eb augmente et v tend rapidement vers zéro. C'est donc un pseudo-équilibre qui s'établit aux basses températures. Aux températures élevées, la vitesse d'adsorption ou de désorption est importante et tout au moins à la surface du solide, l'équilibre de dissociation, exprimé par l'équation (23) peut être rapidement atteint. Le nombre d'électrons libres dans la couche superficielle, donc la conductivité, dépend à la fois des équilibres (23) et (24). Dans le domaine des températures supérieures à 500°C, la comparaison des équations (21) et (46) donne :

$$E_a = \frac{\Delta H^\circ_{23} + \Delta H^\circ_{24}}{2} \qquad (48)$$

La valeur expérimentale de E_a est de 1,5 eV ou 34,5 kcal/mole, si nous laissons de côté pour le moment la valeur de 1,0 eV. Donc :

$$\Delta H^\circ_{23} + \Delta H^\circ_{24} = 69 \text{ kcal}$$

DEREN, HABER et WILKOWA (51) (52) ainsi que BEVAN, SHELTON et ANDERSON (53) trouvent respectivement 1,61 et 1,60 eV dans le même intervalle de température.

Au-dessous de 450°C, la vitesse d'adsorption ou de désorption diminue rapidement et si la température décroît encore, le nombre d'atomes interstitiels dans la couche superficielle ne variant plus, la conductivité qui ne fait plus intervenir le gaz adsorbé, dépend uniquement de l'équilibre (24). La relation (46) devient alors :

$$\text{Ln } \sigma = 2,303 \log \sigma = C - \frac{\Delta H^\circ_{24}}{2 RT} \qquad (49)$$

Dans le domaine de température 275 - 500°C, les courbes 2, 3, 4 deviennent des droites parallèles dont l'énergie apparente de conductivité est de 0,8 eV donc :

$$\Delta H^\circ_{24} = 2 E_a = 1,6 \text{ eV} \quad \text{soit } 37,0 \text{ kcal/mole} \qquad (50)$$

Il en résulte que :

$$\Delta H^\circ_{23} = 69 - 37,0 = 32 \text{ kcal/mole} \qquad (51)$$

Or la valeur de ΔH°_{23} pour la réaction (23) est généralement de 83 kcal à 400°C ; cette différence avec la valeur de 32,0 kcal peut s'expliquer par le fait que la réaction (23) se produit ici, surtout en surface et l'énergie mise en jeu pourrait être bien plus faible que pour une réaction intéressant toute la masse du

solide. La différence entre les énergies d'activation déterminées aux températures supérieures à 500°C des courbes 1 et 3 (1,5 eV) d'une part et des courbes 2 et 4 (1,0 eV) d'autre part, s'explique par le fait que pendant le chauffage à température croissante (courbes 1 et 3), il y a désorption d'oxygène et la barrière de potentiel correspondant à Eb maximum diminue graduellement. Par contre, à 900°C la barrière est faible et durant le refroidissement (courbes 2 et 4), elle se reforme du fait de l'adsorption d'oxygène. Il en résulte que $Eb_{max.}$ doit valoir environ 0,5 eV, ce qui est en accord avec les valeurs publiées (45). Cette valeur se retrouve d'ailleurs sur la figure 11 pour les courbes 2, 3 et 4 aux températures inférieures à 200°C. Dans ce cas, l'oxyde de zinc ayant déjà adsorbé de l'oxygène, une adsorption ou une désorption ultérieure doit avoir lieu avec le passage de la barrière de potentiel.

Enfin la courbe 1 présente aux températures inférieures à 500°C, une anomalie par rapport aux courbes 2, 3 et 4. Celle-ci peut s'expliquer par les phénomènes superficiels suivants. Pendant le transfert électronique durant la première chimisorption d'oxygène, une différence de potentiel se crée entre la surface et la couche chimisorbée et correspond à l'énergie Eb (figure 12) qui est de l'ordre de 0,5 eV électron volt. Or l'épaisseur de la couche superficielle est de l'ordre de 10^{-5} cm (55). Il résulte alors que le champ électrique existant dans la couche de surface est de l'ordre de 10^5 volt/cm. Ainsi, en dépit de la faible mobilité des ions ou atomes de zinc, ces individualités migrent vers la surface sous l'effet du champ élevé et forment un réseau avec les ions oxygène chimisorbés (Figure 13) (56)

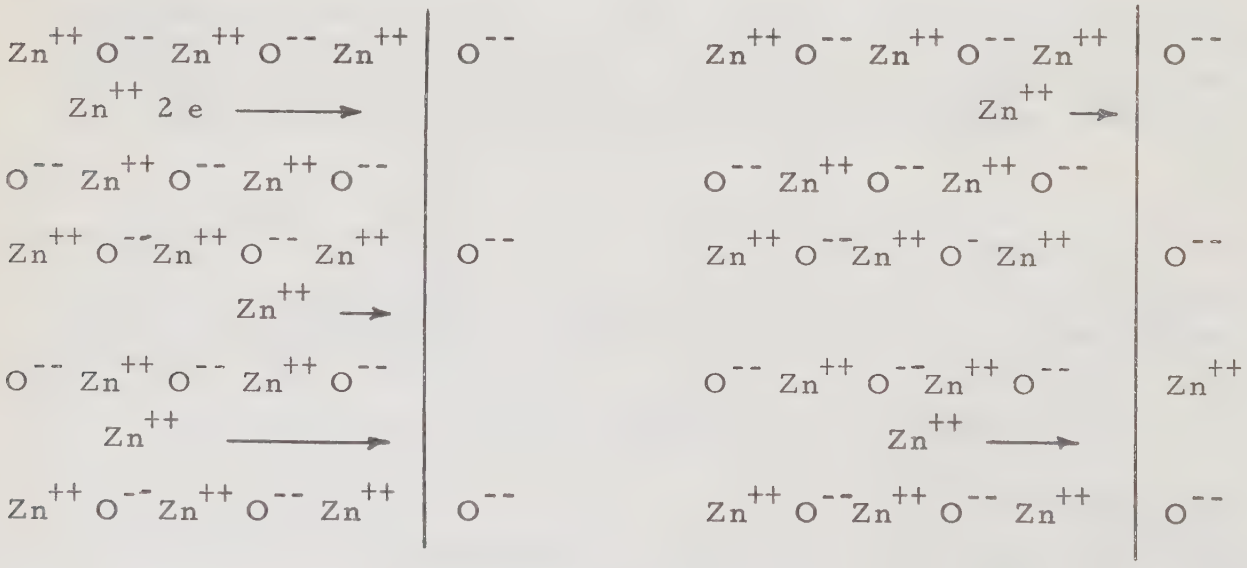


Figure 13

Lorsqu'une partie d'ions oxygène chimisorbés s'associe avec des ions zinc pour reconstituer le réseau en surface, le recouvrement de la surface diminue, Eb diminue et la diffusion des ions zinc s'arrête. La diminution de Eb provoque l'accroissement de la vitesse de chimisorption v. Puisque la surface n'est plus saturée en oxygène, une nouvelle quantité peut se chimisorber, ce qui a pour effet de diminuer la conductivité. Lorsque la température croît de 25 à 500°C, il se produit une compensation entre la consommation d'électrons due à l'adsorption d'oxygène et la production d'électrons due à l'activation thermique des centres donneurs (équilibre 24). Suivant que l'un de ces deux facteurs prédomine, un minimum et un maximum de conductivité sont observés à température variable car ils dépendent de l'état de la surface (figure 13), influencé par les traitements thermiques préalables. La courbe I de la Figure 11, relative à un échantillon d'oxyde de zinc qui est resté quelques jours à température ambiante après avoir été chauffé à 900°C dans l'air pendant 1 heure, montre très nettement ces extremums à 300°C et 400°C. La figure 14 représentant la conductivité d'un autre échantillon de ZnO qui a été chauffé sous vide depuis la température ambiante, après avoir subi un traitement dans l'air à 900°C, les donne aux mêmes températures. Par contre, le refroidissement sous vide de cet échantillon, sans que cette fois l'adsorption ou la désorption d'oxygène puisse intervenir, conduit à la courbe DE, analogue à celle d'un échantillon qui n'a pas été traité préalablement à l'air, comme c'est le cas de la courbe A de la Figure 8. Le seul phénomène qui a lieu lors du refroidissement est l'activation thermique des donneurs dont l'énergie d'activation apparente est de quelques centièmes d'électrons-volt seulement.

Puisque les anomalies précédentes proviennent de la migration vers la surface des atomes ionisés de zinc interstitiels, il doit être possible de les supprimer si le nombre de ceux-ci est diminué. L'expérience conduisant à la Figure 15 a été effectuée pour vérifier cette hypothèse. De l'oxyde de zinc obtenu sous vide à 110°C - (point A), par décomposition de $Zn(OH)_2$ est chauffé à 900°C sous vide (point B) et refroidi ensuite à 150°C sous vide (courbe BC). Pendant ce chauffage, l'oxyde de zinc est devenu nonstoéchiométrique, par création de défauts en surface d'abord, mais à partir de 500°C, les atomes de zinc interstitiels peuvent diffuser vers l'intérieur du réseau (48). A partir du point C, le chauffage jusqu'à 900°C se fait dans l'oxygène, sous une pression de 160 mm Hg. Jusqu'à 500°C, il y a disparition du zinc superficiel en excès par adsorption d'oxygène et la conductivité diminue. A partir de 500°C, la migration des atomes de zinc du réseau vers la surface, conduit à une augmentation de la conductivité en même temps qu'il se produit une désorption progressive d'oxygène. Le point D correspond à un chauffage à 900°C pendant 15 heures. Ce traitement doit faire disparaître les atomes de zinc intersitiels du réseau. La courbe de refroidissement de l'oxyde de zinc dans l'oxygène, formée de deux droites DE et FA d'énergie d'activation 1,29 eV (29 kcal) et 0,87 eV (20 kcal) respectivement, est analogue aux courbes de la figure 11, mais ne présente plus d'accident car la migration du zinc en excès de l'intérieur du réseau vers la surface ne peut avoir lieu. Dans ce cas, seuls les équilibres (23) et (24) se produisent. Il apparaît donc que l'équilibre (23) se

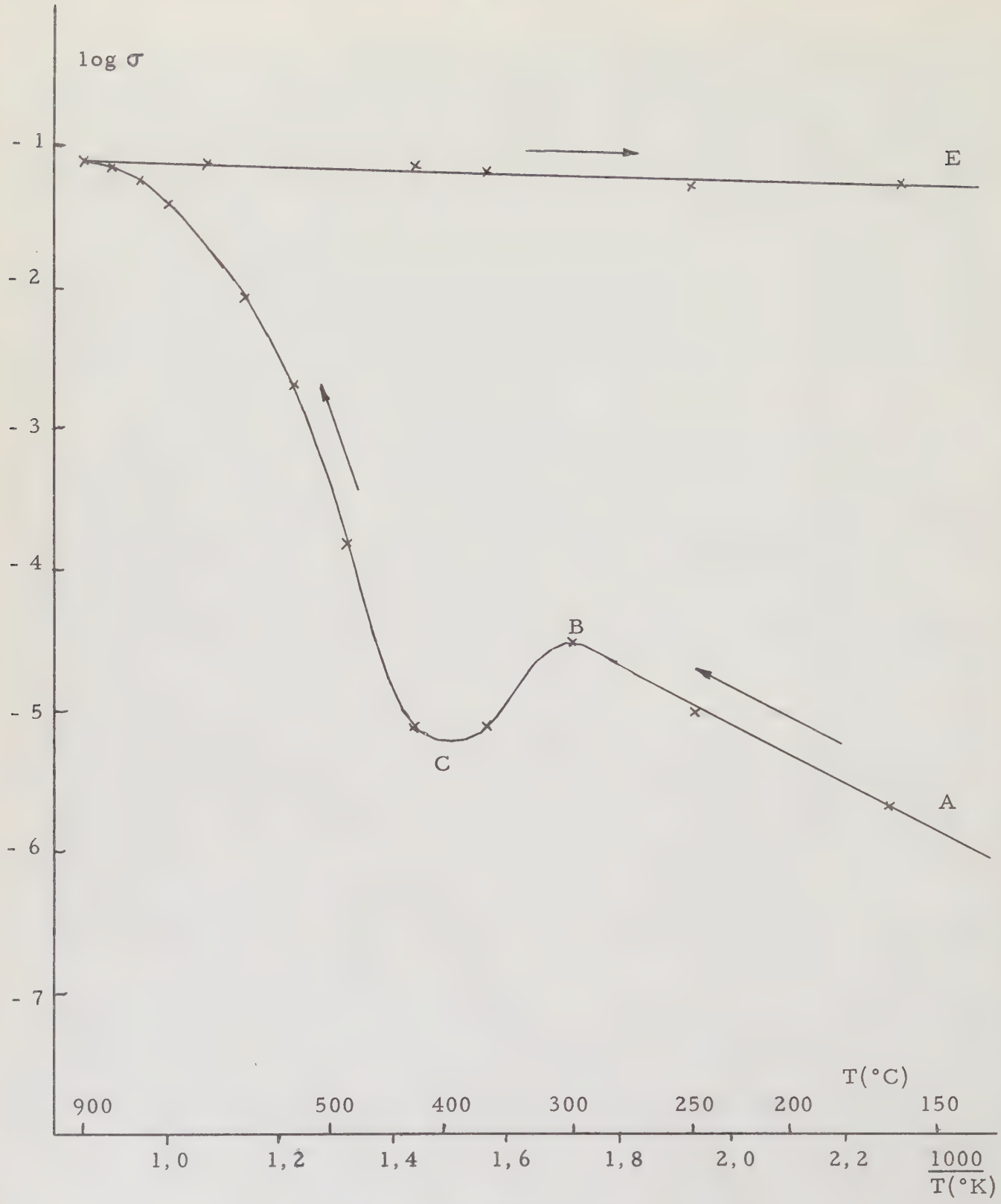

log σ
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
E
A
B
C
T(°C)
900
500
400
300
250
200
150
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
1000/T(°K)

Figure 14

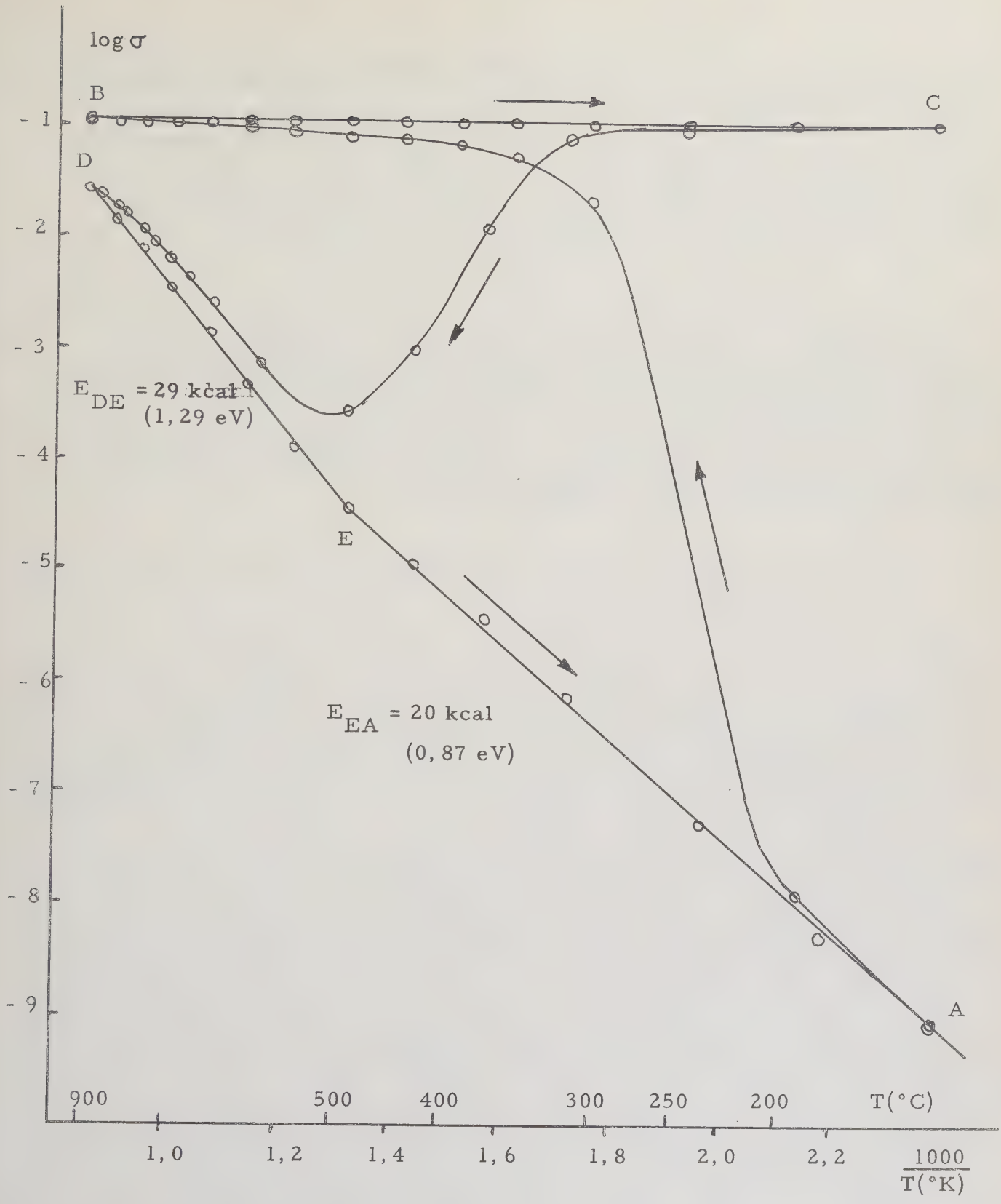

log σ
B
C
D
E
A
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
E_DE = 29 kcal
(1, 29 eV)
E_EA = 20 kcal
(0, 87 eV)
900
500
400
300
250
200
T(°C)
1, 0
1, 2
1, 4
1, 6
1, 8
2, 0
2, 2
1000/T(°K)

Figure 15

produit rapidement en surface tandis que dans la masse, une durée de plusieurs heures est nécessaire, même à la température de 900°C, puisqu'il a été montré (figure 11) qu'un chauffage d'une heure à 900°C dans l'oxygène ne suffisait pas pour supprimer les extremums des courbes 2 et 3 qui ne sont plus observés sur la courbe 4, après un chauffage supplémentaire d'une heure à la même température. Mais le chauffage à 900°C dans l'oxygène pendant vingt heures permet d'éviter complètement les anomalies des courbes dues à des phénomènes secondaires.

En résumé, la conductivité de l'oxyde de zinc en présence d'air ou d'oxygène traduit, aux températures comprises dans l'intervalle 200 - 500°C, un phénomène d'adsorption-desorption partiellement équilibré qui peut être plus ou moins perturbé par des processus secondaires comme l'ionisation des atomes de zinc interstitiels et leur migration de la masse de l'oxyde vers la surface. Par contre, aux températures supérieures à 500°C, l'équilibre de chimisorption réversible d'oxygène sur ZnO se produit aisément.

TROISIEME PARTIE

CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC SOUS ATMOSPHERE D'HYDROGENE.

MECANISMES DE L'ADSORPTION D'HYDROGENE SUR L'OXYDE DE ZINC.

De nombreuses études montrent que l'hydrogène s'adsorbe à la surface de l'oxyde de zinc, même à la température de -195°C. A cette température, 80 % de la surface déterminée par adsorption d'azote est recouverte par l'hydrogène adsorbé physiquement et chimiquement (59), bien qu'aucun changement de la conductivité de l'oxyde pendant l'adsorption, n'ait lieu en général au-dessous de 100°C (37) (61). Cependant, ce type d'adsorption implique la dissociation de la molécule d'hydrogène comme le montre l'échange rapide H_2 - D_2 qui se produit à ces températures peu élevées (8) (69). D'après H.S. TAYLOR et KISTIAKOWSKY, (60), au-dessus de 500°C, l'affinité de l'oxyde de zinc pour l'hydrogène est notablement diminuée. Enfin dans le domaine des températures intermédiaires, les expériences de H.S. TAYLOR et SICKMAN (30), puis de H.S. TAYLOR et STROTHER (31) sur des poudres d'oxyde de zinc dégazées sous vide, ont mis en évidence l'existence de deux types de sites d'adsorption, intervenant à des températures différentes, responsables des maximums d'adsorption vers 80°C et 218°C. Plus récemment, KESAVULU et A. TAYLOR (32), ainsi que KUBOKAWA (33) ont retrouvé le même phénomène et ont défini les conditions d'existence de ces types de sites. Selon ces auteurs, un premier type de sites est constitué par des atomes de zinc libres, présents à la surface de l'oxyde par suite de la nonstoechiométrie et capables de former une liaison covalente avec l'hydrogène pour donner le complexe (Zn-H) par une mise en commun d'électrons. Cependant, ces atomes de zinc en excès occupent probablement des positions interstitielles et sont plus ou moins ionisés selon l'équilibre (24). Il est donc possible (38) (67) (32) que l'hydrogène forme le complexe covalent $(Zn\text{-}H)^+$ par la réaction équilibrée :

$$Zn^{+} + 1/2\ H_2 \rightleftharpoons (Zn\text{-}H)^{+} \qquad (52)$$

qui montre que la concentration en ions zinc Zn^{+} diminue lorsque l'adsorption d'hydrogène se poursuit. Cette diminution provoque le déplacement vers la droite de l'équilibre (24) et une augmentation de la concentration en électrons libres. Donc, bien que l'hydrogène forme une liaison de covalence avec le zinc par une mise en commun d'électrons, l'adsorption peut être accompagnée d'une variation de conductivité due au processus secondaire d'ionisation. Le domaine de température dans lequel ce type d'adsorption a lieu se situe entre -78°C et 150°C et son énergie d'activation varie de 0 à 8 kcal (32). CIMINO, MOLINARI et CIPOLLINI (38) font remarquer en plus, en comparant le nombre de sites zinc Zn^{+}_{i} ou Zn_i à la surface de l'oxyde et la quantité d'hydrogène adsorbée que les atomes d'hydrogène sont en excès par rapport à ces sites. Ils supposent alors que l'énergie dégagée pendant l'adsorption permet l'excitation de nouveaux électrons qui favorise une adsorption supplémentaire d'oxygène. Ils admettent également la présence d'un deuxième type de site constitué par des ions oxygène O^{-} concurrençant l'adsorption sur le premier type, suivant l'équilibre :

$$O^{-} + 1/2\ H_2 \rightleftharpoons OH^{-} \qquad (53)$$

Ces ions oxygène O^{-} résultent de l'équilibre de dissociation de l'oxyde de zinc

$$\text{cristal ZnO} \rightleftharpoons Zn_i + Zn_i^{+} + O^{-} + 1/2\ O_2 \qquad (54)$$

qui revient à exprimer que, dans un réseau ionique, les ions O^{--} et Zn^{++} perdent ou gagnent leurs électrons progressivement

$$O^{--} \rightleftharpoons O^{-} + e^{-} \rightleftharpoons 1/2\ O_2 + 2\ e^{-} \qquad (54\ a)$$

$$Zn^{++} + 2\ e^{-} \rightleftharpoons Zn_i^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Zn_i \qquad (54\ b)$$

Sur un oxyde presque stoéchiométrique qui contient peu d'atomes de zinc libres, le premier type d'adsorption n'a pas lieu. Par contre, sur l'oxyde non stoechiométrique, il est prédominant à basse température, mais au fur et à mesure que la température s'élève, la quantité d'hydrogène liée à Zn^{+} diminue et celle liée à O^{-} augmente (38) car il paraît plausible que la liaison $(Zn\text{-}H)^{+}$ soit plus faible que la liaison $(O\text{-}H)^{-}$ (70). Cependant, il faut noter que la liaison $(O\text{-}H)^{-}$ peut encore être essentiellement covalente et que la variation de la concentration en électrons libres est le résultat des processus d'excitation (équations 54 a et b).

En résumé, aux températures comprises entre 80°C et 200°C, la chimisorption d'hydrogène a lieu avec une faible énergie d'activation et se traduit par la formation d'une liaison covalente sur deux types de sites distincts qui sont

des atomes de zinc interstitiels plus ou moins ionisés et des ions O^-. La formation de cette liaison correspond à la dissociation de la molécule d'hydrogène suivant le schéma réprésentant à la fois les équilibres (52) et (53):

$$1/2\ H_2 \rightleftharpoons H_{(ads)} \qquad (55)$$

La molécule d'hydrogène peut provenir aussi bien de la phase gazeuse que d'une phase adsorbée. Dans ce dernier cas, la chimisorption est précédée d'une adsorption moléculaire d'hydrogène. L'adsorption dissociante qui se produit ensuite a lieu sans variation de conductivité. Cependant, la formation de liaisons covalentes peut être accompagnée de phénomènes d'ionisation, dont l'importance croît avec la température et qui entraînent un changement de la concentration en électrons libres (équations 24, 54 a et b).

Aux températures plus élevées, généralement à partir de 200°C (38), les théories s'accordent pour admettre une adsorption du type ionique, représentée schématiquement par l'équilibre :

$$1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^- \qquad (56)$$

Les sites d'adsorption doivent être des atomes d'oxygène doublement ionisés qui, suivant le modèle de MORRISON (45), fixent l'hydrogène selon l'équation :

$$1/2\ H_2 + O^{--} \rightleftharpoons OH^- + e^- \qquad (57)$$

Dans ce cas, la liaison OH^- n'a plus le caractère covalent envisagé précédemment, mais correspond à l'équilibre d'ionisation préconisé par CIMINO et Coll. (38) :

$$OH^- \rightleftharpoons H^+ + O^{--} \qquad (58)$$

L'adsorption d'hydrogène sous forme ionique constitue un troisième type de chimisorption qui diffère des deux précédents en ce que la variation de conductivité de l'adsorbant résulte directement de la formation d'une forte liaison ionique entre l'hydrogène et les sites (68). En conséquence, cette chimisorption implique une énergie d'activation élevée et entraîne une augmentation importante de conductivité qui doit être en relation directe avec la quantité d'hydrogène chimisorbée.

L'hydrogène adsorbé sous forme de proton H^+ diffuse plus aisément que le complexe OH^- à l'intérieur des grains d'oxyde de zinc aux températures élevées (34). Or, un calcul basé sur les expériences de THOMAS et LANDER (57) montre que dans le domaine de température où se produit ce type d'adsorption (200 - 360°C), la quantité totale d'hydrogène qui peut diffuser est négligeable vis à vis de la quantité chimisorbée. Par conséquent, le modèle de MORRISON qui admet l'existence de OH^-, est plus probable que celui de CIMINO qui fait intervenir H^+.

Enfin, il a été observé par KESAVULU et A. TAYLOR (32) qu'une réduction partielle par l'hydrogène de l'oxyde de zinc pulvérulent, commence à se manifester dès 360°C car les mesures spectrométriques révèlent la formation de traces d'eau et l'apparition en surface d'une phase métallique qui confère à l'oxyde une forte conductivité. Cette réduction peut être représentée par les transformations irreversibles :

$$H_2 + ZnO \longrightarrow Zn + H_2O \qquad (59)$$

$$(ZnH)^+ + (OH)^- \longrightarrow Zn + H_2O \qquad (60)$$

MIASNIKOV (37) propose les différentes étapes suivantes pour l'adsorption d'hydrogène sur l'oxyde de zinc:

$$H_{2\,(g)} \rightleftharpoons H_{2\,(ads)} \qquad (61)$$

$$H_{2\,(ads)} \rightleftharpoons 2\,H_{(ads)} \qquad (62)$$

$$H_{(ads)} \rightleftharpoons H^+_{(ads)} + e^- \qquad (63)$$

$$H_{(ads)} + H^+_{(ads)} \rightleftharpoons H_2^+{}_{(ads)} \qquad (64)$$

$$H_{2\,(g)} \rightleftharpoons H_2^+{}_{(ads)} + e^- \qquad (65)$$

Une adsorption moléculaire a d'abord lieu à basse température (équation 61) puis la dissociation en atomes (équation 62) se produit par adsorption sur les sites Zn_i^+ et O^- avec formation des complexes $(ZnH)^+$ et $(O\text{-}H)^-$. Ce processus qui commence à basse température (-78°C) et se poursuit jusqu'à 200°C environ, n'entraîne pas de variation de conductivité à moins que ne se manifeste l'ionisation de nouveaux sites d'adsorption. Dans ce cas, la variation de conductivité devient mesurable mais reste cependant très faible. Par contre, l'ionisation des atomes d'hydrogène adsorbés sur les sites précédents fait apparaître un nombre d'électrons libres équivalent au nombre d'ions hydrogène H^+ formés (équation 63). La variation de conductivité dans ce cas est importante. La recombinaison des protons adsorbés suivant le troisième type de chimisorption avec les atomes d'hydrogène adsorbés suivant les deux premiers types de chimisorption (équation 64) correspond à l'ionisation moléculaire de l'hydrogène adsorbé. L'équation (65) représente le phénomène global.

Il faut remarquer que l'adsorption d'hydrogène à basse température peut être orientée en faveur de l'un des deux types de sites par un traitement préalable approprié de l'échantillon. L'oxyde de zinc qui a été chauffé sous vide à 400°C contient un nombre important d'atomes de zinc interstitiels libres plus ou moins ionisés et l'adsorption d'hydrogène se fera préférentiellement sur ces sites.

Par contre, l'oxyde de zinc chauffé dans l'oxygène doit contenir en surface des ions oxygène O^- et O^{--} et l'adsorption sera du deuxième ou du troisième type.

A - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'adsorption d'hydrogène par l'oxyde de zinc doit pouvoir être contrôlée par des mesures de conductivité lorsqu'une variation de celle-ci est liée à l'adsorption. Comme dans le cas des mesures d'adsorption d'oxygène, examinées précédemment, les échantillons d'oxyde de zinc obtenus par déshydratation de l'hydroxyde à 110°C sous pression réduite, ont été dégazés par un chauffage sous 10^{-6} mm Hg à différentes températures T_a comprises entre 250°C et 800°C. Les expériences que traduisent les courbes de la figure 16 où log σ est porté en fonction du temps, consistent à introduire l'hydrogène sous la pression constante de 100 mm Hg sur les échantillons maintenus à la température T_e généralement inférieure à T_a et à suivre la variation de conductivité en fonction du temps. L'examen de ces courbes entraîne plusieurs remarques :

a) La conductivité limite atteinte à chaque température T_e ne dépend pas de la température d'activation T_a, mais de T_e (cf notamment les courbes 3 et 4).

b) La variation totale de conductivité $\Delta \log \sigma$ qui est égale à la différence entre la conductivité limite dans l'hydrogène et celle au temps zéro, reste faible à toute température T_e et ne dépasse pas le rapport de 1 à 10. Elle est pratiquement nulle à 20 et 100°C (courbes 1 et 2). Elle est maximale à 150°C (courbes 3 et 4) et diminue ensuite à 250°C (courbe 5).

c) Aux températures de 400 et 600°C, la conductivité limite est atteinte rapidement (courbes 6 et 7).

d) A T_e = 600°C (courbe 7), la conductivité diminue après avoir atteint un maximum.

Ces observations semblent être en accord avec les théories énoncées plus haut. Le traitement activant sous vide aux différentes températures T_a a pour effet de créer en surface des atomes de zinc interstitiels en excès qui s'ionisent facilement et qui sont responsables de la conductivité observée au temps zéro. Mais au terme de l'évacuation préalable, il doit rester encore en surface des ions oxygène O^- (32). A basse température (courbes 1 et 2), l'adsorption d'hydrogène a lieu sur les sites présents Zn_i^+ et O^- par formation des complexes covalents $(Zn_i\text{-}H)^+$ et $(O\text{-}H)^-$, sans variation de la concentration en électrons libres. Cependant, l'adsorption du premier type (sites Zn_i^+) doit déplacer l'équilibre d'ionisation (équation 24) dans le sens de l'apparition d'électrons libres alors que

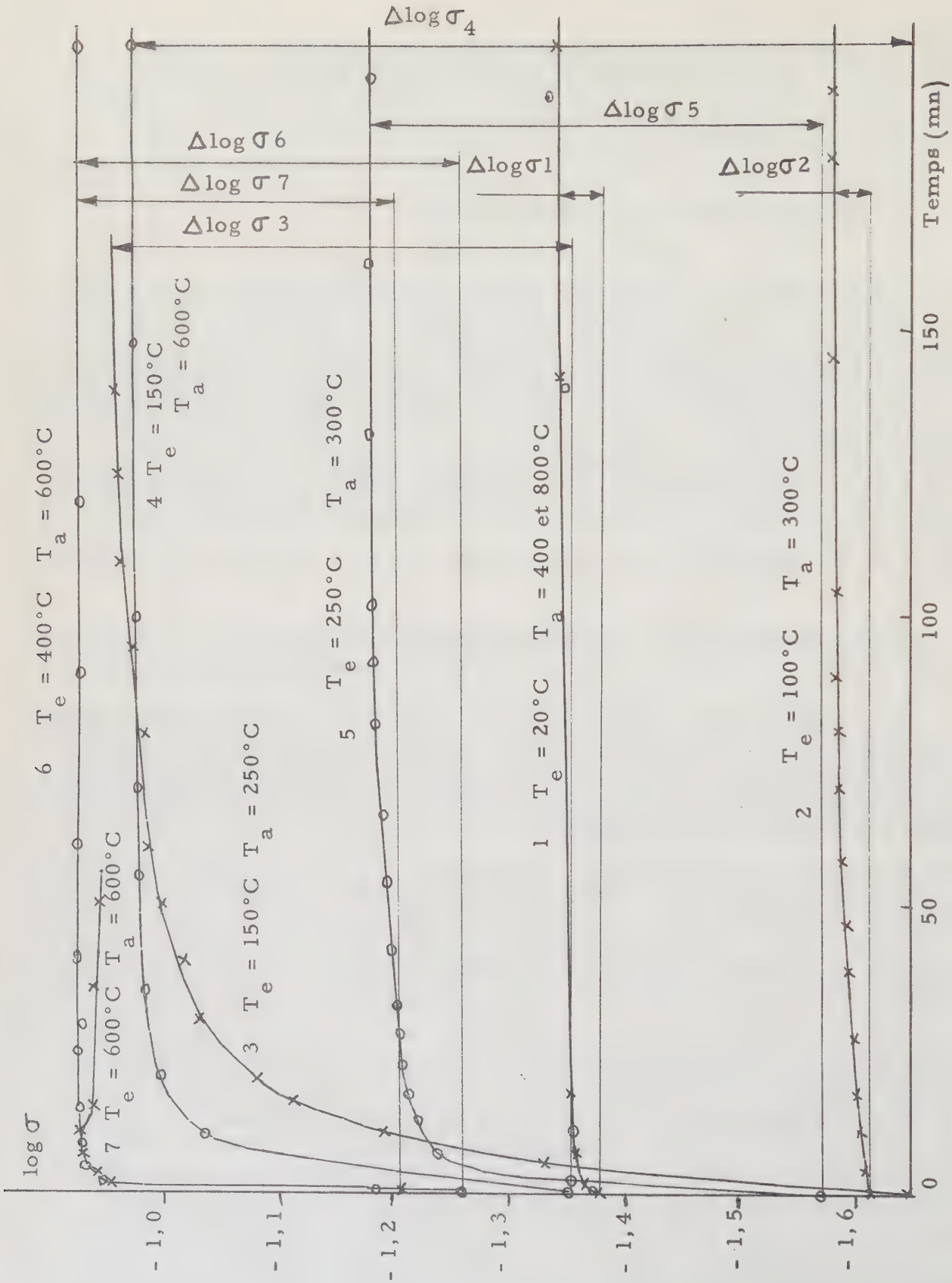

Δlog σ 4
Δlog σ 5
Δlog σ 6
Δlog σ 1
Δlog σ 2
Δlog σ 7
Δlog σ 3
6 Te = 400°C Ta = 600°C
4 Te = 150°C Ta = 600°C
7 Te = 600°C Ta = 600°C
3 Te = 150°C Ta = 250°C
5 Te = 250°C Ta = 300°C
1 Te = 20°C Ta = 400 et 800°C
2 Te = 100°C Ta = 300°C
log σ
- 1,0
- 1,1
- 1,2
- 1,3
- 1,4
- 1,5
- 1,6
0
50
100
150
Temps (mn)

Figure 16

l'adsorption du deuxième type (sites O^-) a un effet contraire (équation 54). En effet, l'adsorption d'hydrogène sur les sites O^- déplace de gauche à droite l'équation (54) en produisant des quantités égales de Zn_i et Zn_i^+. Comme d'autre part, d'après l'équilibre d'ionisation (24), la constante de cet équilibre est :

$$K = \frac{[Zn_i^+]\ [e]}{[Zn_i]}$$

et que très certainement $[Zn_i^+] < [Zn_i]$, tout au moins aux températures modérées, toute augmentation de $[Zn_i^+]$ et $[Zn_i]$ dans une même proportion devrait se traduire par une augmentation de K si $[e]$ ne diminue pas en même temps.

L'augmentation de conductivité qui est observée sur les courbes de la figure 16, provient alors de l'adsorption plus importante sur les ions Zn^+. Mais, à partir de 150°C, l'adsorption sur les sites O^- prend de l'importance sans toutefois compenser celle sur le premier type de sites et la variation de conductivité $\Delta \log \sigma$ qui se produit à 250°C est plus faible qu'à 150°C (courbes 3, 4 et 5). Bien que l'adsorption d'hydrogène sur les ions O^- dût entraîner une diminution de la conductivité, celle-ci n'a jamais été observée. En effet, le phénomène est masqué, soit par l'adsorption sur Zn^+ qui semble l'emporter dans le cas de l'oxyde de zinc traité sous vide, soit par l'adsorption d'hydrogène sous forme ionique, dans le cas de l'oxyde préalablement traité par l'oxygène.

Enfin, à 400°C et 600°C (courbes 6 et 7), doit avoir lieu la réduction partielle en surface, de l'oxyde de zinc avec libération de zinc métallique et de vapeur d'eau qui ont pu être mis en évidence dans nos expériences à 600°C. Le passage par un maximum de la conductivité de l'échantillon à 600°C (courbe 7) peut être attribué à la présence d'une quantité importante de vapeur d'eau adsorbée qui entraîne une diminution de la conductivité.

L'existence de types distincts de sites à la surface de l'oxyde de zinc a pu être décelée à partir des courbes de la figure 16 par application des équations d'ELOVICH et de ZELDOVICH à ces résultats. ROGINSKY et ZELDOVICH (64) étudiant l'adsorption de l'oxyde de carbone sur le bioxyde de manganèse ont trouvé, entre la vitesse d'adsorption dq/dt et la quantité adsorbée q, la relation:

$$\frac{dq}{dt} = a\, e^{-\alpha q} \qquad (66)$$

où a et α sont des constantes. La même relation fut trouvée par ELOVICH et ZHABROVA (65) qui ont indiqué un moyen d'établir l'équation et d'en déterminer les paramètres. La forme intégrée de l'équation (66) s'écrit :

$$q = \frac{2,3}{\alpha} \log (t + t_o) - \frac{2,3}{\alpha} \log t_o \qquad \text{avec } t_o = \frac{1}{\alpha a} \qquad (67)$$

Lorsque t_o est correctement choisi par approximations successives, les valeurs de q en fonction de log $(t + t_o)$ s'alignent sur une droite de pente $\underline{2,3}$. La constante $\underline{a}$ qui représente la vitesse initiale de l'adsorption pour q = 0, est α calculée à partir de t_o. H. A. TAYLOR et N. THON (66) ainsi que CIMINO et Coll. (38), appliquant les équations (66) et (67) à l'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc en fonction du temps, ont trouvé deux droites concourantes et attribuent ce résultat à l'existence de deux types de sites distincts sur lesquels l'adsorption d'hydrogène se produit avec des vitesses différentes.

Nous avons appliqué l'équation (67) aux mesures de la figure 16, en remplaçant la quantité adsorbée q par log σ. Les figures 17 à 22 représentent log σ en fonction de log $(t + t_o)$ pour différentes valeurs de t_o, afin de sélectionner par approximations successives la valeur correcte de t_o conduisant à une représentation linéaire. Les courbes des figures 17, 18, 19 et 20 établies pour les températures de 20°C, 100°C, 150°C et 250°C présentent chacune des parties rectilignes de pente différente, ce qui semble montrer l'existence de deux types de sites distincts pour l'adsorption d'hydrogène.

Par contre, les courbes des figures 21 et 22, relatives aux mesures faites à 400 et 600°C, montrent que l'équation d'ELOVICH ne s'applique plus quelle que soit du reste, la valeur de t_o. Ce résultat s'interprète aisément en remarquant qu'aux températures de 400°C et 600°C, la réduction partielle de l'oxyde de zinc vient perturber la chimisorption d'hydrogène.

Il faut conclure de ce qui précède que l'application de l'équation d'ELOVICH aux mesures de conductivité dans le domaine de températures de 20 à 400°C où la variation de conductivité est due à la chimisorption, sans qu'il y ait réduction de l'oxyde, permet de distinguer, comme dans le cas où cette équation est appliquée aux quantités adsorbées, deux types de sites différents qui appartiennent probablement aux deux premiers décrits précédemment. En effet, la chimisorption du troisième type sur les ions O^{--} qui doit provoquer une forte variation de conductivité ne se produit pas de manière importante dans les expériences réalisées avec l'oxyde de zinc activé sous vide. Par contre, elle a lieu presque exclusivement sur l'oxyde de zinc chauffé au préalable à 400°C dans l'oxygène comme le montre le tableau 7 de la figure 23. Aux températures de 25°C (expérience I) et de 150°C (expérience II), la variation de conductivité produite par l'adsorption d'hydrogène s'étend sur plusieurs puissances de dix pour les valeurs à l'équilibre.

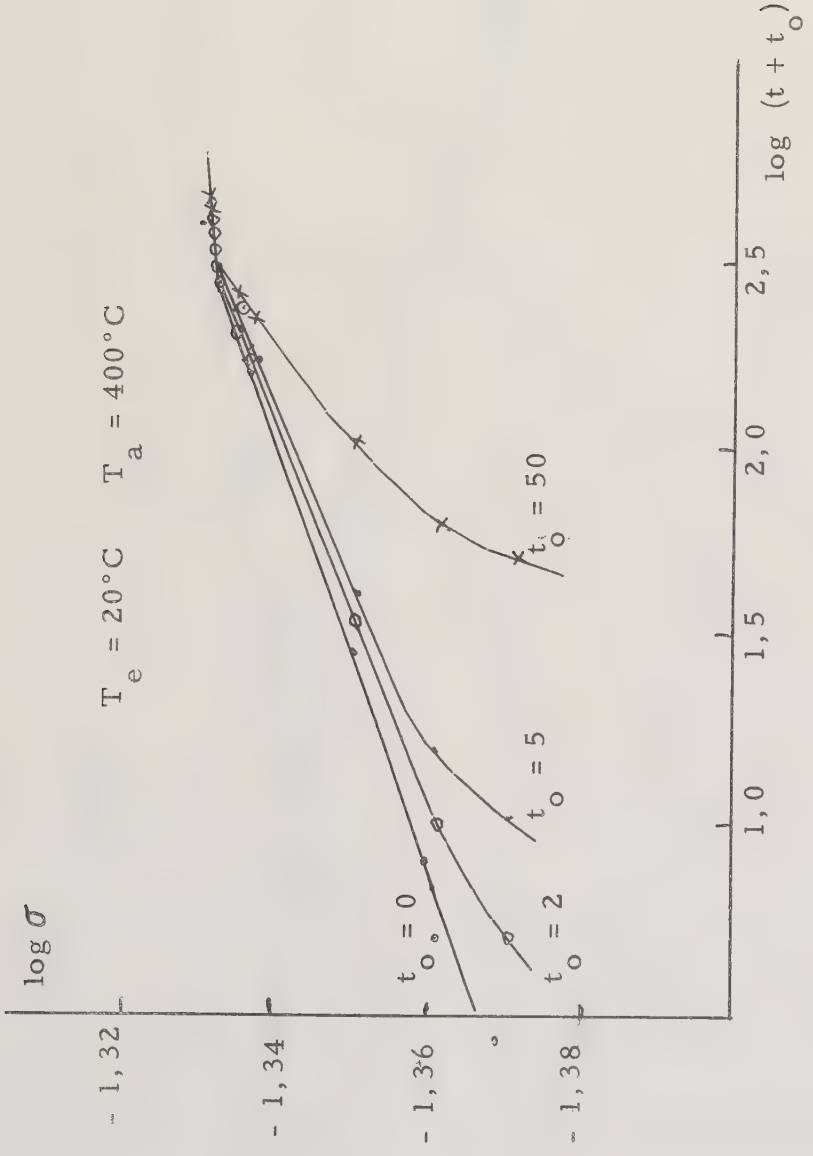

log σ
T e = 20°C
T a = 400°C
- 1,32
- 1,34
- 1,36
- 1,38
t o = 0
t o = 2
t o = 5
t o = 50
1,0
1,5
2,0
2,5
log (t + t o)

Figure 17

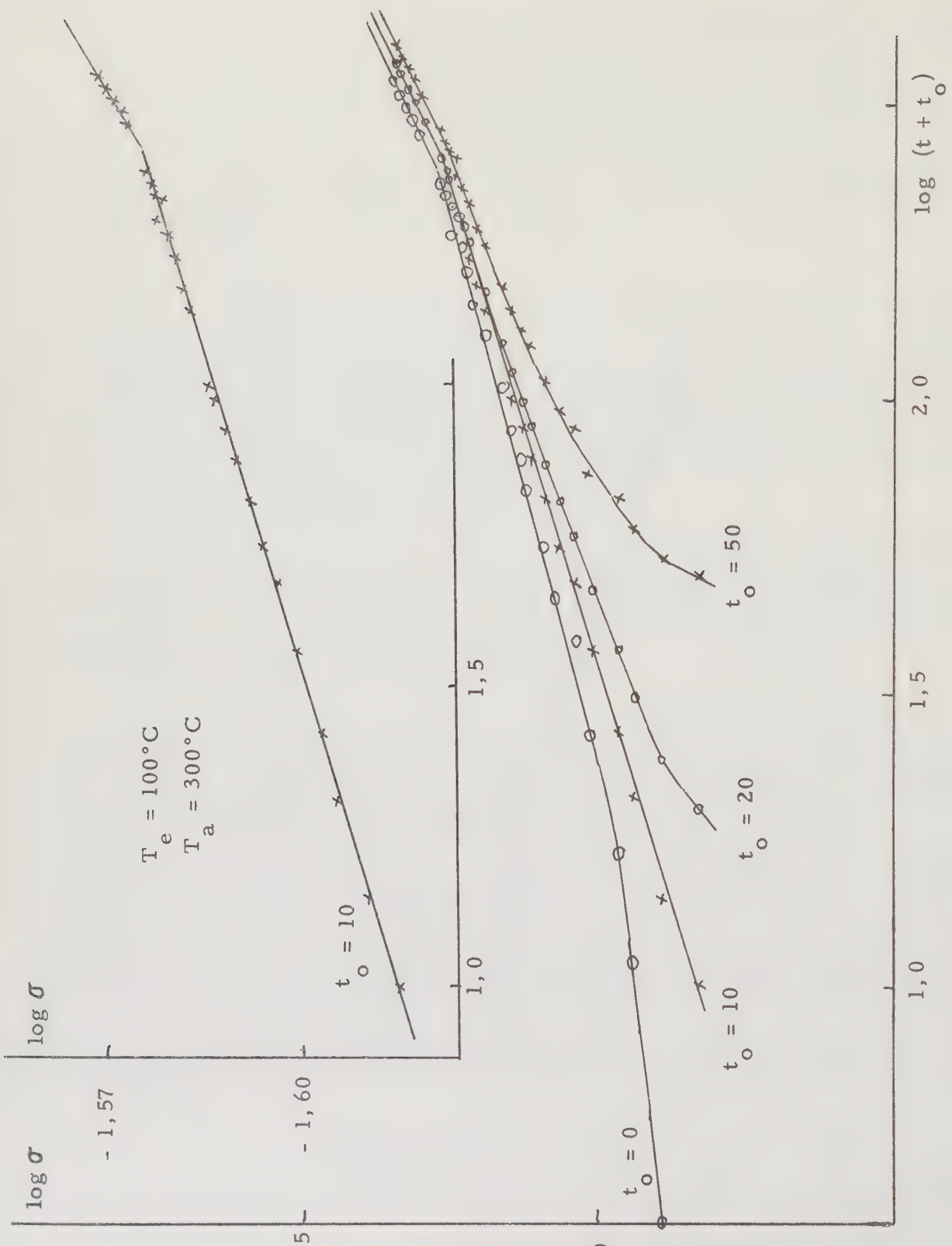

log σ
- 1,57
- 1,60
- 1,55
- 1,60
T_e = 100°C
T_a = 300°C
t_o = 10
1,0
1,5
t_o = 0
t_o = 10
t_o = 20
t_o = 50
1,0
1,5
2,0
log (t + t_o)

Figure 18

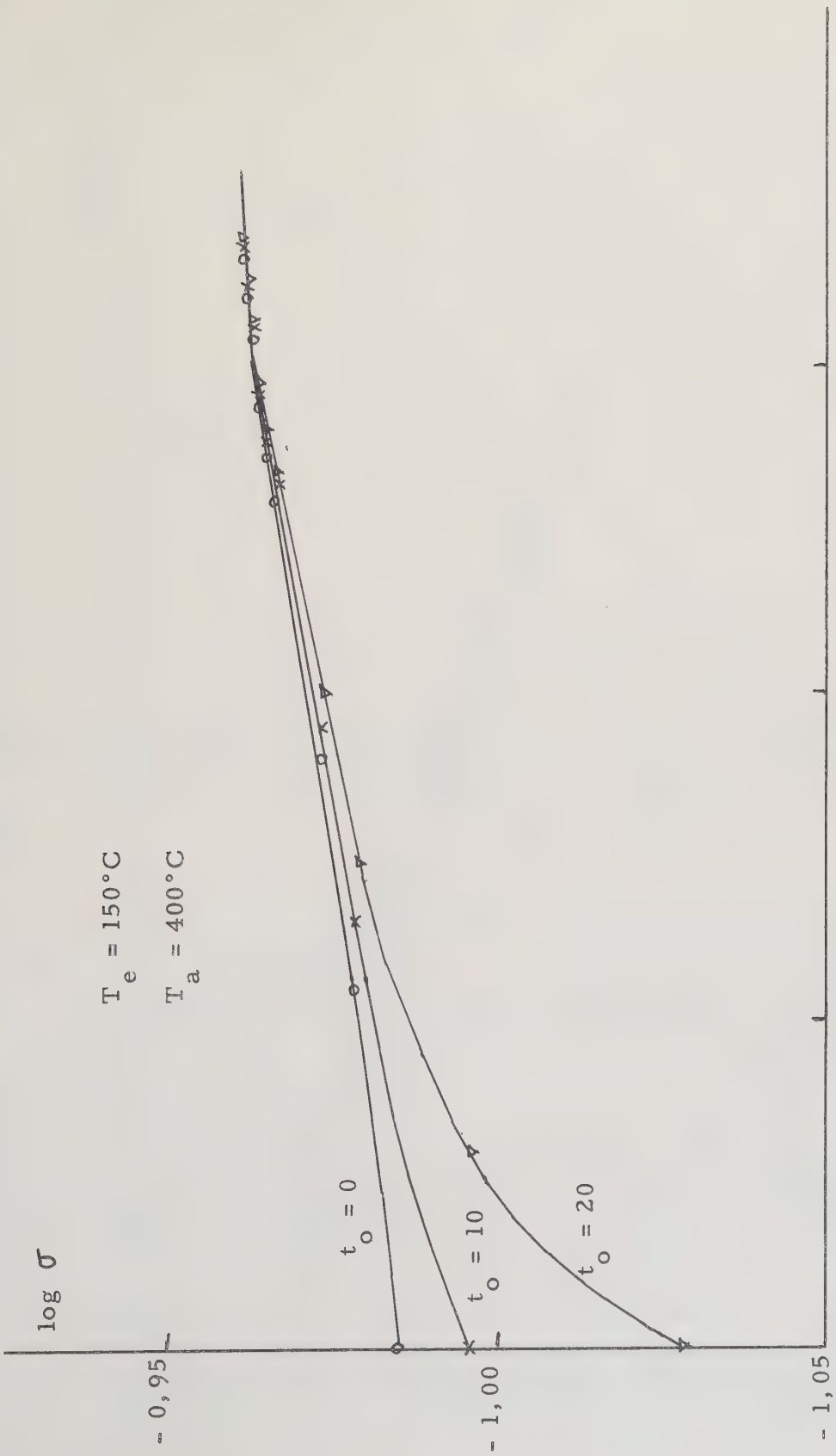

log σ
- 0,95
- 1,00
- 1,05
1,0
1,5
2,0
2,5
log (t + t_o)
T_e = 150°C
T_a = 400°C
t_o = 0
t_o = 10
t_o = 20

Figure 19

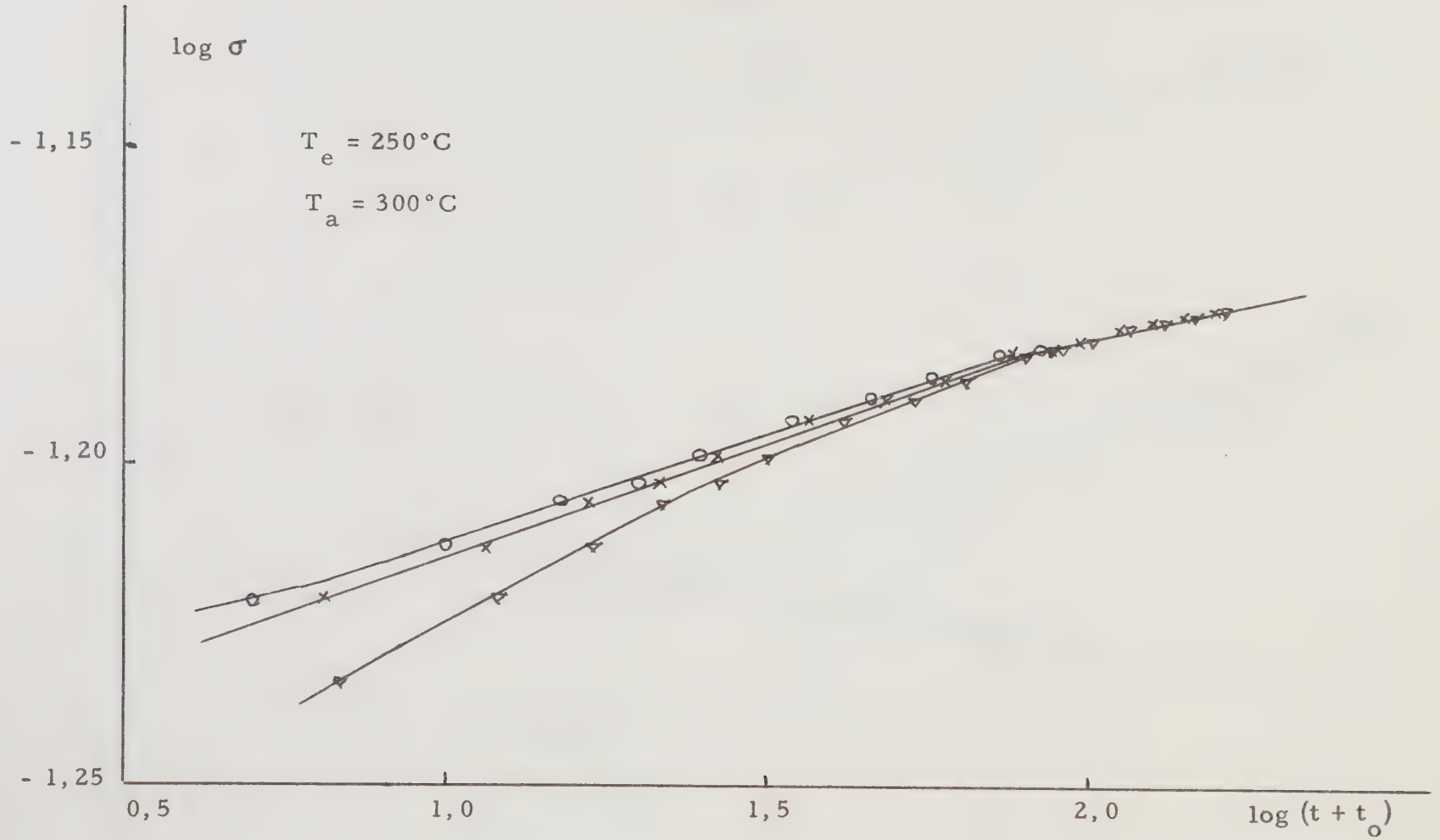
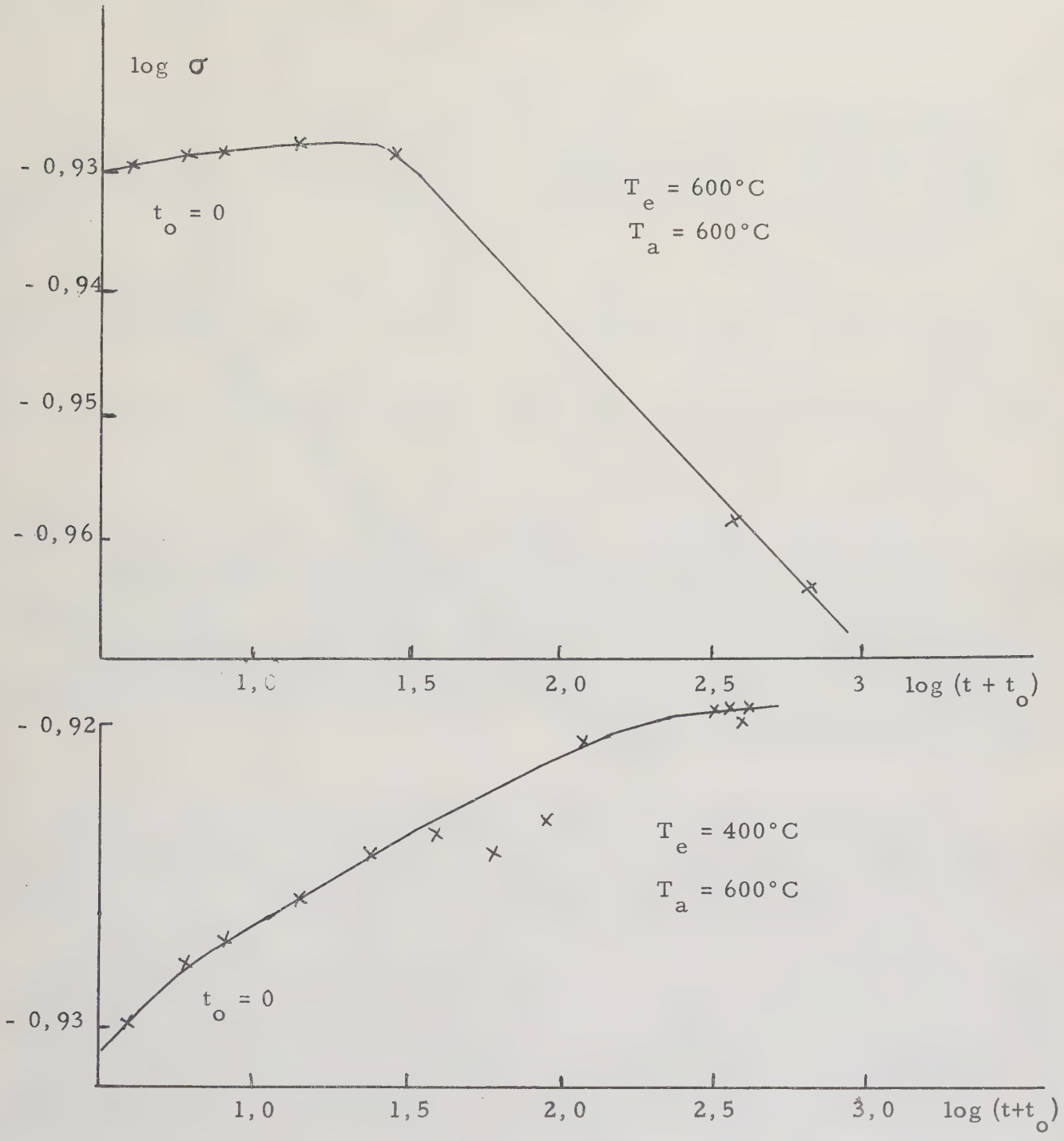


Figure 20



Figures 21 et 22

Tableau VII

T_e	Conductivité initiale dans l'oxygène 160 mm Hg à 400°C	Conductivité après refroidissement à T_e dans l'oxygène	Conductivité à T_e après évacuation d'oxygène	Conductivité limite après admission d'hydrogène (100 mm Hg) à T_e
(I) 25°C	$5,20;10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$	$< 10^{-12}\Omega^{-1}cm^{-1}$	$< 10^{-12}\Omega^{-1}cm^{-1}$	$2,5.10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$
(II) 150°C	$3,84.10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$	$4,35.10^{-11}\Omega^{-1}cm^{-1}$	$2,0.10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$	$6,2.10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$

La figure 23 représente la variation en fonction du temps, de la conductivité de l'échantillon II(150°C)du Tableau VII (courbe 1) et les transformées d'ELOVICH selon l'équation (67) où q est remplacé par log σ , pour différeentes valeurs de t_o (courbes 2, 3 et 4). La courbe3 qui correspond à la meilleure valeur de t_o se traduit maintenant par une seule droite, ce qui montre que dans le cas de l'oxyde de zinc, traité par l'oxygène, l'adsorption n'a lieu que sur un seul type de sites qui est vraisemblablement l'ion O^{--} (équation 57), compte-tenu de la variation importante de conductivité.

Enfin, la réduction partielle par l'hydrogène à partir de 400°C de l'oxyde de zinc à été mise en évidence par les expériences suivantes (Tableau VIII). Un premier échantillon d'oxyde de zinc qui a été chauffé sous vide à 250°C est mis en présence d'hydrogène sous la pression de 100 m de mercure à 150°C. Le chauffage de cet oxyde dans l'hydrogène jusqu'à 250°C en augmente la conductivité, qui diminue au cours d'un refroidissement ultérieur, ce qui traduit le comportement semiconducteur du solide. L'énergie d'activation apparente de conductivité calculée à partir de ces données est de 0,33 eV (7,6 kcal). Cette valeur doit correspondre aux énergies d'ionisation des atomes de zinc interstitiels (équation 24) et des ions oxygène O^{--} (équations 54 a, b) et non pas à l'énergie d'icnisation des atomes d'hydrogène(équation 57) qui est de 0,8 eV (45) (48). Le même traitement dans l'hydrogène a été effectué sur un deuxième échantillon (Tableau VIII) mais la température limite de chauffage a été portée à 400°C. Au cours du refroidissement dans l'hydrogène, la conductivité de l'oxyde de zinc augmente faiblement au lieu de diminuer comme dans l'expérience précédente. L'oxyde a donc un comportement métallique provenant probablement d'une réduction superficielle par l'hydrogène à 400°C. Un miroir de zinc a, du reste été identifié sur les parois froides de la cellule.

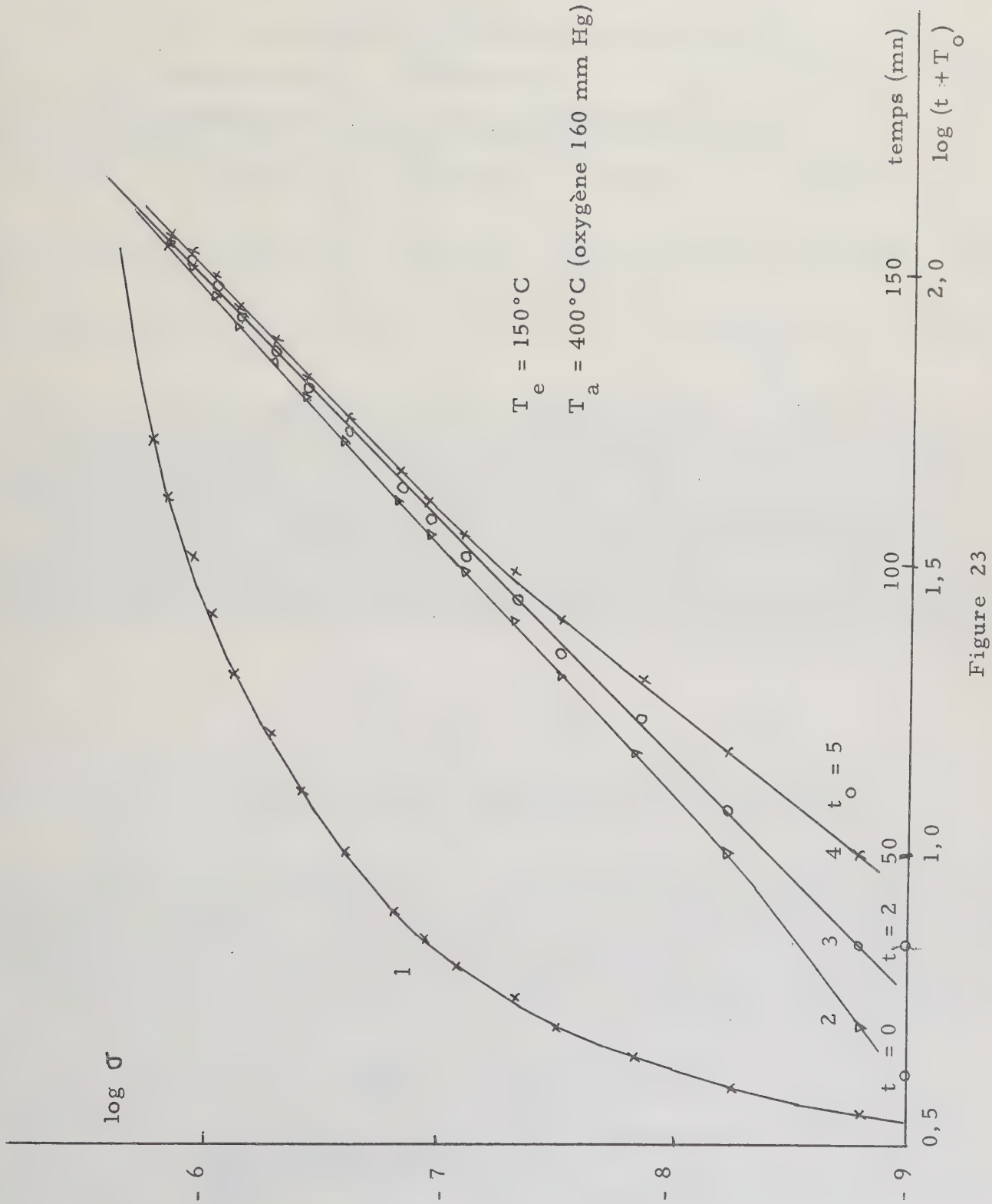

log σ
- 6
- 7
- 8
- 9
0,5
1,0
1,5
2,0
50
100
150
temps (mn)
log (t + T_o)
T_e = 150°C
T_a = 400°C (oxygène 160 mm Hg)
t_o = 0
t_o = 2
t_o = 5
1
2
3
4

Figure 23

Tableau VIII

Echantillons T_a	Conductivité $(\Omega^{-1} cm^{-1})$ à 150°C vide	H_2 (100mmHg)	Conductivité à T_a dans H_2	Conductivité à 150°C dans H_2	$[E_a]^{T_a}_{150°C}$
(I) 250°C	$1,84.10^{-2}$	$2,65.10^{-2}$	$3,8.10^{-2}$	$3,18.10^{-2}$	0,33 eV
(II) 400°C	$3,00.10^{-2}$	$8,1.10^{-2}$	$10,7.10^{-2}$	$11,0.10^{-2}$	< 0

En résumé, l'étude de l'influence de la température sur la conductivité de l'oxyde de zinc en présence d'hydrogène a montré que ce gaz se fixe sur la surface sur au moins trois types de sites distincts. Deux d'entre-eux qui sont des ions zinc interstitiels Zn_i^+ et des ions oxygène O^-, surtout présents dans un oxyde rendu non stoechiométrique par chauffage sous vide, forment avec l'hydrogène, une liaison faible de caractère covalent. Le troisième type, constitué par des ions oxygène O^{--}, en nombre important dans l'oxyde stoechiométrique chimisorbe l'hydrogène par formation d'une liaison ionique. Enfin, à partir de 400°C, l'hydrogène réduit l'oxyde de zinc.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION D'HYDROGENE

Les travaux de D.G. THOMAS et J.J. LANDER (57) sur des monocristaux d'oxyde de zinc dégazés sous vide, montrent que l'adsorption d'hydrogène entre 400°C et 800°C sous des pressions comprises entre 10^{-5} et 10^2 atmosphères entraîne une variation de la conductivité σ de l'oxyde qui dépend de la pression d'hydrogène suivant l'équation :

$$\sigma = k\, p_{H_2}^{1/4} \qquad (68)$$

Cette loi peut être déduite de l'équilibre rappelé ci-après :

$$1/2\, H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^- \qquad (56)$$

La constante de cet équilibre est :

$$K = \frac{[H^+][e^-]}{p_{H_2}^{1/2}} \qquad (69)$$

La condition de neutralité électrique du cristal exige que :

$$[e^-] = [H^+] = n$$

où n est la concentration en électrons libres. Cette quantité est proportionnelle à la conductivité σ (équation 14) et la relation (69) devient :

$$\sigma \sim n = K' p_{H_2}^{1/4} \qquad (70)$$

analogue à l'équation (68). La variation de la conductivité d'un monocristal d'oxyde de zinc dans l'hydrogène au-dessus de 400°C traduit donc la chimisorption sous forme ionique, envisagée plus haut (équation 57). Ce résultat n'est pas comparable avec celui de MIASNIKOV (58) qui mesure la conductivité de couches minces d'oxyde de zinc pendant l'adsorption d'hydrogène à 300, 350 et 400°C dans un domaine de pressions comprises entre 0,1 et 1 mm de mercure. Cet auteur tient compte des différentes étapes de la chimisorption (équations 61 à 65) et propose la relation suivante qui est en accord avec ses expériences :

$$2\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} + 1\right)^2 = 4 K p_{H_2} + 1 \qquad (71)$$

où σ_o est la conductivité de ZnO sous vide et $\Delta\sigma$ la variation de conductivité observée dans l'hydrogène.

Nos mesures ont été effectuées à la température T_e sur des échantillons chauffés sous vide à la température T_a. Les courbes de la figure 24 représentent les variations de $\log \sigma$ en fonction de $\log p_{H_2}$ où p_{H_2} est la pression d'hydrogène à l'équilibre. Elles ne comportent pas de portion rectiligne, ce qui montre que la relation (69) ne s'applique pas. Il a de même été vérifié que l'équation (71) ne concorde pas mieux avec nos résultats expérimentaux. Cependant, il faut remarquer sur la figure 24 que la pente de chaque courbe augmente lorsque la pression d'hydrogène diminue et qu'elle tend à la limite vers la valeur 1/4. Au début de l'adsorption, l'ionisation des atomes d'hydrogène selon l'équation (56) doit donc se produire pour les premières fractions adsorbées. Mais au fur et à mesure que la pression d'hydrogène augmente, l'adsorption a lieu sans ionisation et la variation de conductivité, pour une même variation de la pression d'hydrogène, diminue.

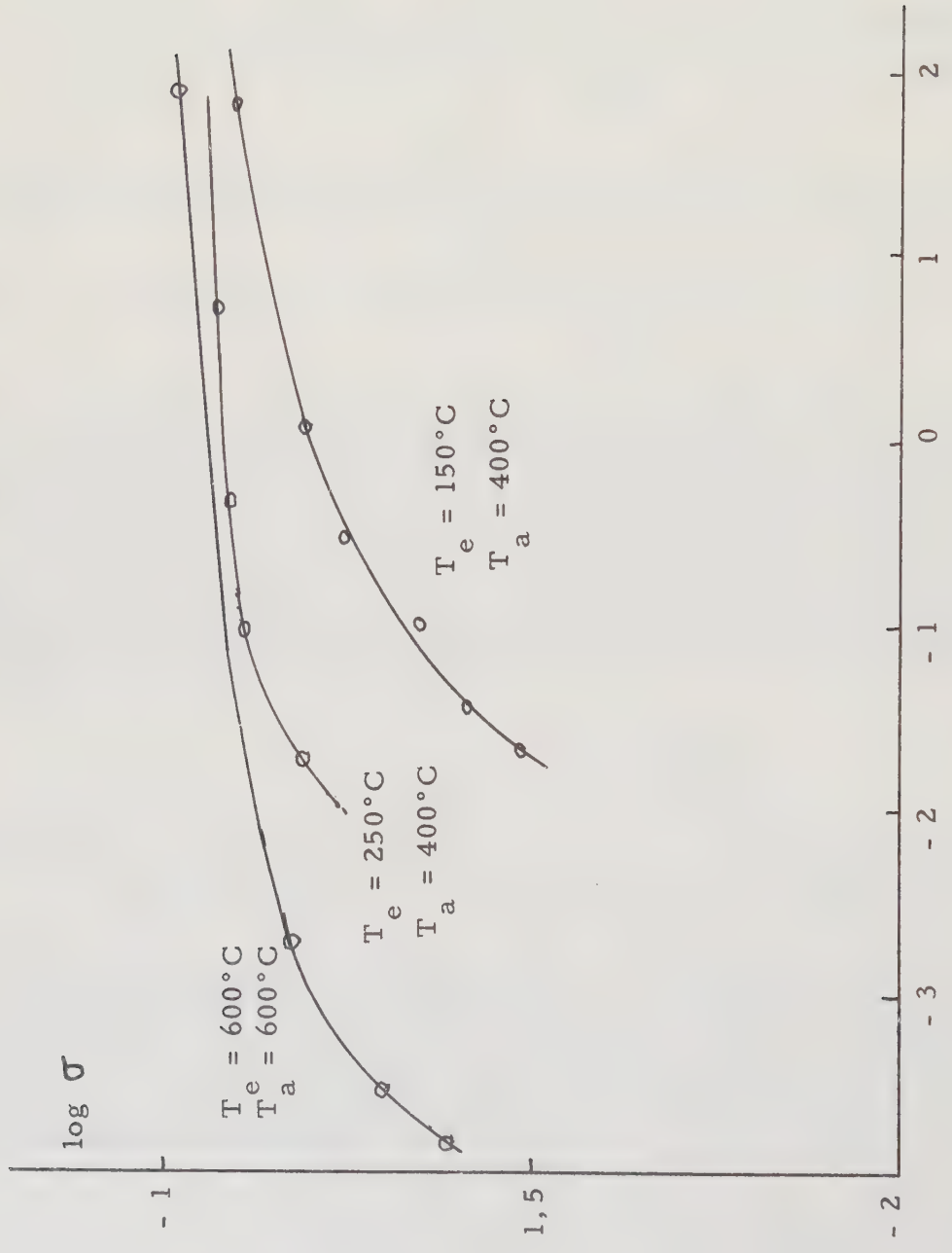

log σ
- 1
- 1,5
- 2
- 3
- 2
- 1
0
1
2
T_e = 600°C
T_a = 600°C
T_e = 250°C
T_a = 400°C
T_e = 150°C
T_a = 400°C

Figure 24

Des essais du même genre ont été entrepris sur l'oxyde de zinc traité dans l'oxygène, puis rapidement évacué à basse température, mais n'ont pas donné de résultats satisfaisants, par suite de longs délais nécessaires pour atteindre l'équilibre de pression et de conductivité sous une faible pression d'hydrogène.

Il semble donc que l'influence de la pression d'hydrogène sur la conductivité de l'oxyde de zinc dépende de la nature des échantillons et de leur traitement préalable, puisqu'une seule loi de variation de la conductivité n'est pas applicable à la fois à des monocristaux, à des films minces et à des poudres. Ce fait doit être attribué à la présence des divers types de sites dont l'activité pour adsorber l'hydrogène varie d'une catégorie d'échantillons à l'autre. Il faut noter que les résultats de nos expériences sont en accord avec les conclusions dégagées précédemment de l'étude cinétique de la variation de conductivité sous 100 mm d'hydrogène à diverses températures. Il a été montré en effet que l'ionisation selon l'équation (56) n'intéresse qu'une très faible fraction de l'hydrogène adsorbé sur l'oxyde de zinc chauffé sous vide. Il est donc logique de supposer que l'accroissement de conductivité avec la pression d'hydrogène, révélé par les résultats de la figure 24, est dû à l'ionisation des centres donneurs d'électrons du cristal (équations 24 et 54 a, b) plutôt qu'à l'ionisation des atomes d'hydrogène adsorbé.

En conclusion, l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc se manifeste par plusieurs types de chimisorption que représente de manière satisfaisante le schéma de MIASNIKOV cité plus haut (équations 61 à 65). L'importance de chaque étape correspondant aux divers mécanismes envisagés, varie avec la température, la pression d'hydrogène et le passé de l'échantillon. Selon ces paramètres, certaines étapes sont prépondérantes et le phénomène global est gouverné par l'une d'entre-elles. Les variations de conductivité de l'oxyde, observées au cours de l'adsorption, traduisent soit la formation d'une liaison forte entre l'hydrogène et la surface (troisième type de chimisorption), soit la variation de la concentration en électrons libres due à des phénomènes secondaires d'excitation et de création de sites. Dans ce dernier cas, la variation de conductivité est faible, mais l'utilisation de l'équation d'ELOVICH et de ZELDOVICH permet de distinguer deux types de sites, probablement des ions Zn_i^+ et O^- qui forment des liaisons covalentes faibles avec l'hydrogène (67) (68). Il est possible d'envisager, dès à présent, que l'hydrogène ainsi chimisorbé doit être plus réactif dans une réaction catalytique d'hydrogénation que celui qui se lie fortement avec la surface du catalyseur. Il apparaît donc que la présence d'une phase non stoechiométrique favorise l'adsorption d'hydrogène faiblement lié et inhibe plus ou moins l'adsorption de ce gaz. Par contre, la chimisorption d'hydrogène sur un oxyde presque stoechiométrique est exclusivement du type ionisant (troisième type de sites). Comme ce solide est inactif dans la réaction catalytique d'hydrogénation de l'éthylène (16), il faut en conclure que ce type de chimisorption est inefficace dans une catalyse d'hydrogénation et doit concerner la réduction de l'oxyde. Il reste donc deux types de chimisorption qui sont susceptibles d'activer l'hydrogène dans le sens favorable à la réaction catalytique. Il importe alors de noter que l'adsorption sur les sites

Zn_i^+ (premier type), entraînant la formation du complexe covalent $(Zn - H)^+$ déplace vers la droite l'équilibre d'ionisation des atomes de zinc interstitiels Zn_i (équation 24). De ce fait, l'adsorption d'hydrogène sur ce type de sites doit dépendre du nombre d'atomes Zn_i et non pas de la concentration en Zn_i^+. Or, la concentration en atomes de zinc Zn_i est donnée par l'équilibre de dissociation de l'oxyde de zinc (équation 23) dont le déplacement dépend de la pression environnate et de la température de chauffage tandis que la concentration en ions Zn_i^+ est donnée par l'équilibre d'ionisation des atomes de zinc Zn_i (équation 24) et dépend donc des paramètres précédents ainsi que de la concentration en électrons libres. dans l'oxyde de zinc. Il est donc à prévoir que si la concentration de ces ions est artificiellement accrue, par exemple dans un catalyseur dopé, une variation appréciable d'activité catalytique ne peut se manifester si la concentration en atomes Zn_i reste inchangée. De même le comportement du catalyseur dopé vis à vis de l'hydrogène ne doit pas être modifié. Ce problème sera examiné plus loin, lors de l'étude des catalyseurs dopés.

QUATRIEME PARTIE.

CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC DANS L'ETHYLENE.

L'adsorption d'hydrocarbures sur l'oxyde de zinc a été rarement étudiée. En particulier, l'influence de l'éthylène sur la conductivité de ZnO n'a pas, à notre connaissance, fait l'objet de publications. AIGUEPERSE (16) a déduit par des mesures cinétiques de l'hydrogénation de l'éthylène sur l'oxyde de zinc que l'éthylène est fortement adsorbé à la surface de l'oxyde sur des sites distincts de ceux qui adsorbent l'hydrogène. Le Tableau IX donne les valeurs de la conductivité limite de l'oxyde de zinc après introduction d'éthylène à 150°C et après chauffage dans l'éthylène à 400°C. Le traitement préalable de l'oxyde de zinc est effectué à 400°C soit sous vide, soit dans l'oxygène.

Tableau IX

Traitement (I)	vide (10^{-6} mm Hg)		Ethylène (77,5 mm Hg)		
	400°C	150°C	150°C	400°C	150°C
Conductivité $\Omega^{-1}cm^{-1}$	$8,7.10^{-2}$	$7,25.10^{-2}$	$1,25.10^{-2}$	$12,95.10^{-2}$	$13,0.10^{-2}$
Traitement (II)	**Oxygène (160 mm Hg)**		**Ethylène (78,4 mm Hg)**		
	400°C	150°C	150°C	400°C	150°C
Conductivité $\Omega^{-1}cm^{-1}$	$1,0.10^{-6}$	$2,5.10^{-10}$	$1,8.10^{-7}$	$12,2.10^{-2}$	$12,7.10^{-2}$

Ce tableau montre que la présence d'éthylène à 150°C a pour effet de diminuer la conductivité de l'oxyde qui a été chauffé sous vide et d'augmenter celle de l'oxyde chauffé dans l'oxygène. Mais dans les deux cas, la conductivité augmente au cours du chauffage à 400°C dans l'éthylène et reste stable pendant le refroidissement à 150°C. La conductivité des échantillons d'oxyde de zinc préalablement traités sous vide ou dans l'oxygène est, à cette température, du même ordre de grandeur. Une dissociation,un craquage ou une polymérisation de l'éthylène en présence du catalyseur qui a été maintenu à 400°C pendant vingt heures environ, entraîneraient la variation du nombre de molécules de gaz et la pression devrait varier au cours de l'expérience du Tableau IX. Or, une pression constante est observée. Dans ces conditions, le nombre de molécules en phase gazeuse resterait constant, mais les produits formés devraient se condenser dans un piège à azote liquide. Cependant, aucun condensat, n'a été récupéré dans le piège. Il faut donc admettre que la modification de l'oxyde a été produite par l'éthylène adsorbé et que le gaz n'a pas été transformé.

Un schéma du mécanisme de l'adsorption d'éthylène sur ZnO peut être élaboré à l'aide des conclusions du travail d'AIGUEPERSE (16), de nos mesures de conductivité et aussi à partir des théories modernes de la chimisorption des gaz sur les semiconducteurs (67) (58). Les centres d'adsorption de l'éthylène qui sont différents de ceux qui adsorbent l'hydrogène dans la réaction d'hydrogénation, doivent fixer ce gaz par une liaison forte D'après les conclusions de la troisième partie de ce chapitre, il est probable que les ions oxygène O^- et O^{--} sont les sites d'adsorption de l'éthylène, les sites Zn_i^+ adsorbant préférentiellement l'hydrogène.

L'oxyde de zinc qui a été dégazé par un chauffage sous vide, contient des ions oxygène O^- (32) au voisinage des atomes de zinc Zn_i , ou des ions Zn_i^+. Comme il a été montré qu'à 150°C, l'hydrogène se fixe surtout sur les ions Zn_i^+, les sites d'adsorption de l'éthylène ne peuvent être alors que les ions O^-. L'étape :

$$O^- + C_2H_4 \rightleftharpoons (O\text{-}C_2H_4)^- \qquad (72)$$

conduirait à la formation d'un complexe où l'éthylène est fixé à l'oxygène par une liaison covalente et se produirait sans variation de conductivité. Cependant, le blocage des sites O^- par C_2H_4 déplace l'équilibre (54) vers la droite et l'adsorption est accompagnée dans ce cas, d'une diminution de la conductivité relativement faible , puisqu'elle dépend d'un processus secondaire (équations 54 a, b). Si par contre, l'éthylène s'adsorbait sur les ions Zn_i^+, alors tout comme pour l'hydrogène, une faible augmentation de conductivité devrait être observée. Or, c'est une diminution de la conductivité qui se produit au cours de l'introduction de l'éthylène sous la pression de 77,5 mm Hg sur l'oxyde de zinc à 150°C, préalablement chauffé sous vide à 400°C (Tableau IX, Traitement I). La variation de la conductivité de l'oxyde en fonction du temps est représentée, pour cette expérience par la courbe 1 de la Figure 25. Les transformées d'ELOVICH (courbes 2 et 3) montrent qu'un seul type de sites est décelable par ces mesures.

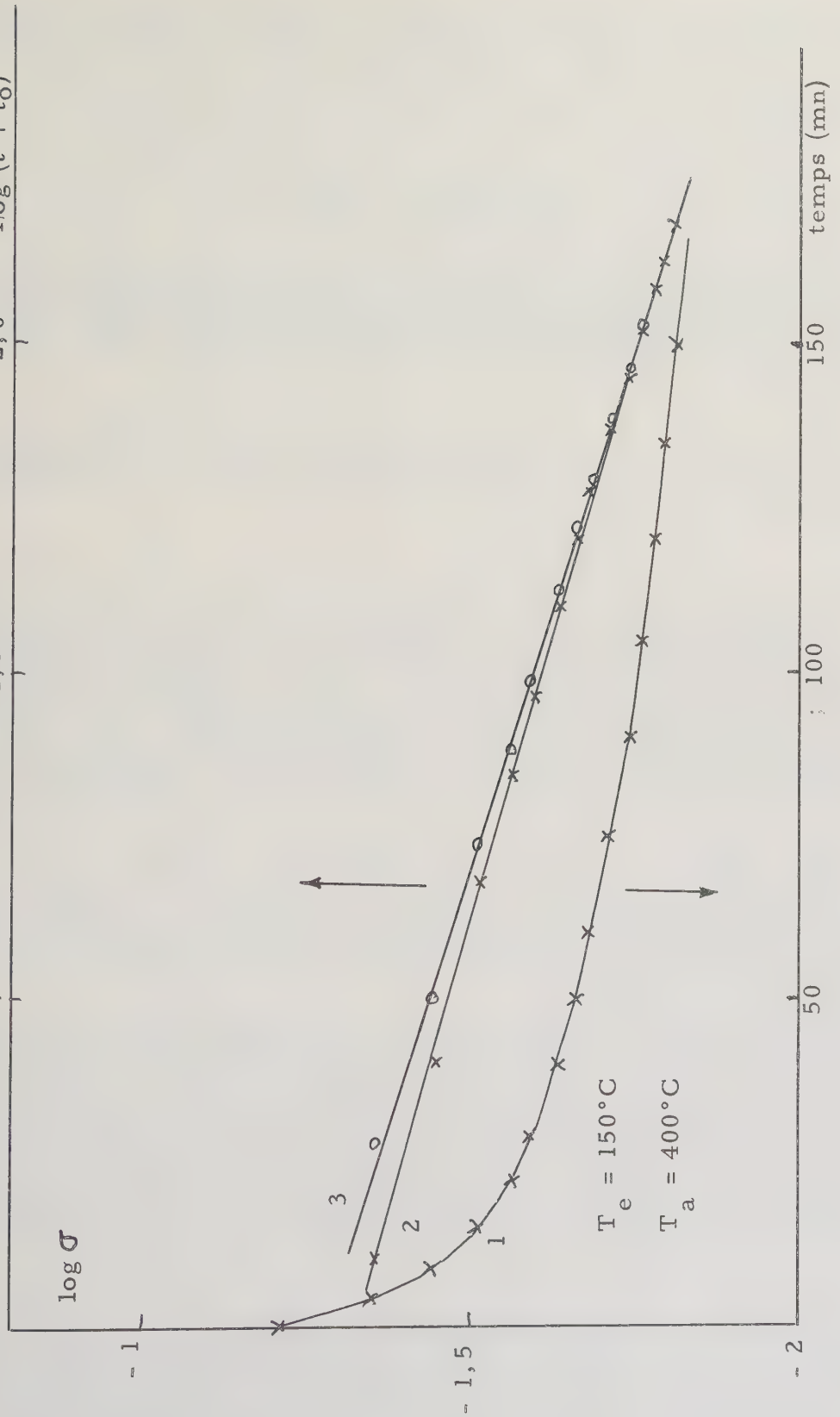

log σ
1,0
1,5
2,0
log (t + t_o)
- 1
- 1,5
- 2
50
100
150
temps (mn)
3
2
1
T_e = 150°C
T_a = 400°C

Figure 25

Pour un oxyde de zinc qui a été chauffé au préalable dans l'oxygène à 400°C (Traitement II, Tableau IX) la conductivité augmente fortement au cours de l'introduction à 150°C d'éthylène sous la pression de 78,4 mm Hg. Pour un tel oxyde, le nombre d'ions Zn^+ et O^- est faible devant le nombre d'ions O^{--} et il est probable que ces derniers sont les seuls sites d'adsorption de l'éthylène L'étape :

$$O^{--} + C_2H_4 \rightleftharpoons (O\text{-}C_2H_4)^- + e^- \qquad (73)$$

fait apparaître des électrons libres et entraîne une forte augmentation de conductivité. Elle décrit donc parfaitement les résultats expérimentaux. Cette étape est un peu analogue à celle de l'adsorption d'hydrogène sur l'oxyde de zinc traité dans l'oxygène (équation 5.7).

Le même complexe $(O - C_2H_4)^-$ se formerait donc aussi bien sur l'oxyde traité sous vide que sur l'oxyde traité dans l'oxygène et peut être schématisé selon la formule développée : $\left[|\underline{\bar{O}} - CH_2\text{-}CH_2^{*} \cdot \right]^-$

Il possède un électron célibataire et doit constituer un hybride de résonance entre trois structures, différent entre-elles par la position de l'électron non apparié sur l'oxygène ou sur les atomes de carbone. La liaison entre l'éthylène et les sites oxygène doit alors être renforcée. Cependant, la présence d'une valence libre accroît fortement la réactivité du complexe. Un atome d'hydrogène, par exemple, provenant de la phase adsorbée, doit pouvoir se fixer sur le complexe pour donner :

$$\left[|\underline{\bar{O}} - CH_2 - CH_2^{*} \cdot \right]^- + H\bullet \longrightarrow \left[|\underline{\bar{O}} - CH_2 - CH_3 \right]^- \qquad (74)$$

L'accouplement de l'électron célibataire détruit la résonance et la liaison entre l'oxygène et le radical C_2H_5 ne peut que s'affaiblir, ce qui accroîtrait encore la réactivité du nouveau complexe.

Après l'adsorption d'éthylène à 150°C, sur l'oxyde traité sous vide, ou dans l'oxygène, le chauffage à 400°C dans l'éthylène provoque la dégénérescence ou plus probablement la réduction partielle de l'oxyde de zinc en surface. Au cours de la désorption à cette température, l'éthylène fortement lié aux sites oxygène, doit entraîner le départ de ceux-ci et la perte d'oxygène fait apparaître du zinc interstitiel en excès, se dismutant en une phase métallique responsable du signe négatif du coefficient de température de la conductivité (Tableau IX, Traitements I et II).

En conclusion, l'adsorption d'éthylène sur l'oxyde de zinc conduit à la formation d'un complexe dans lequel la molécule d'éthylène est liée fortement avec les sites d'adsorption qui, d'après nos expériences, semblent être des ions oxygène. Ce complexe possède une grande réactivité due à la présence d'une valence libre et doit être capable de fixer un atome donneur par une mise en commun

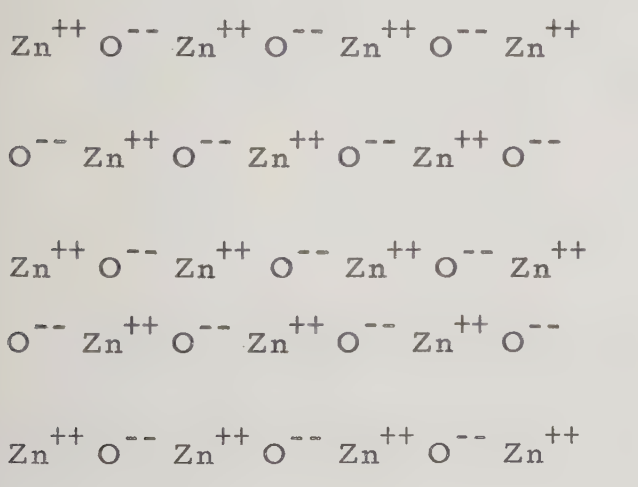
d'électrons. A 400°C, l'éthylène réduit superficiellement l'oxyde de zinc. L'action de ce gaz sur le solide est alors comparable à celle de l'hydrogène.

La diminution de conductivité du solide est faible. Elle est sans aucun rapport avec la diminution observée en présence d'oxygène où un transfert électronique se produit de façon certaine. Il semble donc qu'en présence d'éthylène, seul un phénomène de recul de l'ionisation secondaire peut se produire (équations 54, a, b). Mais seule l'adsorption de ce gaz sur les ions O^- peut rendre compte de la diminution de l'ionisation secondaire (équation 24) car l'adsorption sur l'ion Zn^+ conduirait, comme dans le cas de l'hydrogène, à une exaltation de l'ionisation secondaire, donc à une augmentation de la conductivité de l'oxyde de zinc.

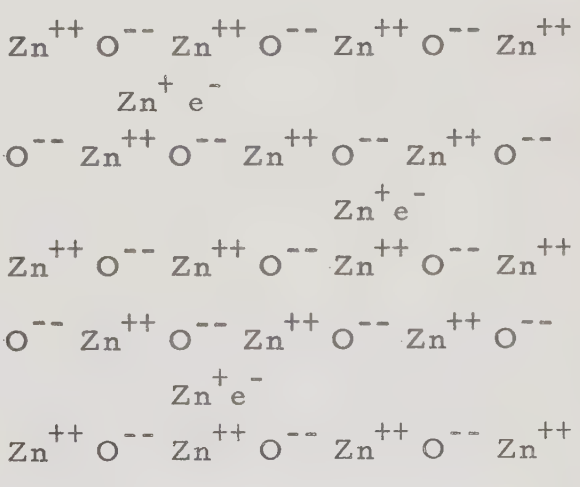
CHAPITRE IV

CONDUCTIVITE DES OXYDES DE ZINC DOPES.

L'incorporation dans un solide minéral d'impuretés constituées par des atomes ou ions étrangers, de valence différente de celle des atomes ou des ions normaux du réseau, modifie de façon appréciable certaines propriétés du solide. Des ions lithium Li^{+} ou des ions gallium Ga^{+++} ont été introduits dans le réseau superficiel de l'oxyde de zinc (chapitre premier, page 12).



(a)



(b)

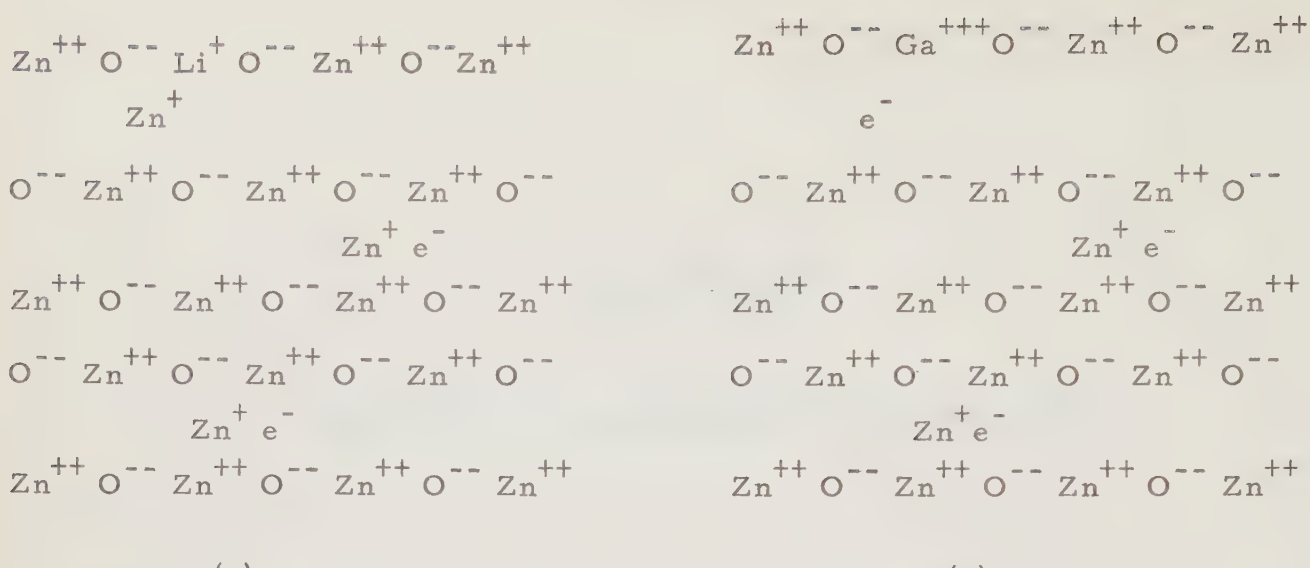


Figure 26

La figure 26a représente en deux dimensions le réseau de l'oxyde de zinc stoechiométrique et la figure 26 b, un oxyde non stoechiométrique contenant en position interstitielle des atomes de zinc susceptibles de s'ioniser. Leur concentration est donnée à la fois par l'équilibre de dissociation de l'oxyde de zinc (équation 23) et par l'équilibre d'ionisation des atomes de zinc (équation 24). L'effet de la présence d'un cation monovalent tel que le lithium (figure 26 c) ou trivalent tel que le gallium (figure 26 d) remplaçant un ion Zn^{++} dans le réseau de l'oxyde est de perturber l'équilibre électrique du cristal. La neutralité électrique ne peut être maintenue que si les relations suivantes sont observées (48) :

$$\text{cristal ZnO} + Li_2O \rightleftharpoons 2\ Li^{+}_{subst} - 2\,e + 2\ ZnO - 1/2\ O_2 \qquad (75)$$

$$\text{cristal ZnO} + Ga_2O_3 \rightleftharpoons 2\ Ga^{+++}_{subst} + 2\,e + 2\ ZnO + 1/2\ O_2 \qquad (76)$$

Pour une pression d'oxygène constante, la concentration des électrons libres augmente avec la teneur en ion gallium et diminue avec celle des ions lithium. Les équilibres (23) et (24) rappelés ici :

$$Zn^{++}\ O^{--} \rightleftharpoons Zn_i + 1/2\ O_2 \qquad (23)$$

$$Zn_i \rightleftharpoons Zn_i^{+} + e^{-} \qquad (24)$$

sont déplacés vers la droite dans le cas de la substitution par les ions lithium ce qui entraîne une augmentation de la concentration en ions zinc Zn_i^{+} et vers la gauche dans le cas de l'addition d'ions gallium, ce qui provoque une diminution de la concentration en ions Zn^{+}.

Les concentrations différentes en électrons libres et en ions Zn_i^+ dans l'oxyde de zinc pur et dans les oxydes dopés doivent conférer à ces solides des propriétés électriques différentes. L'examen de leur conductivité en présence de divers gaz réactifs doit pouvoir fournir des renseignements relatifs à l'influence de leur structure électronique sur le mécanisme d'adsorption de ces gaz. Le but ultime est l'étude du mécanisme des réactions catalysées par ces solides de structure électronique modifiée dans les deux sens examinés ci-dessus. Dans ce but, les expériences du chapitre précédent ont été reprises sur des échantillons d'oxyde de zinc dopé avec du lithium ou avec du gallium. Les résultats obtenus dans ce chapitre sont comparés aux résultats relatifs à l'oxyde de zinc pur.

PREMIERE PARTIE

CONDUCTIVITE SOUS PRESSION REDUITE DES OXYDES DOPES.

L'oxyde de zinc dopé avec du lithium ZnO(Li) et l'oxyde de zinc dopé avec du gallium ZnO(Ga), obtenus par déshydratation sous vide (10^{-6} mm Hg) à 110°C des hydroxydes correspondants (Chapitre I) sont chauffés sous vide à 400°C puis maintenus à cette température, pendant 15 heures. La conductivité σ est notée au cours du chauffage et du refroidissement par paliers de température. Sur la figure 27, log σ est porté en fonction de l'inverse de la température absolue. Les courbes obtenues pour les échantillons dopés au gallium (courbe A) ou au lithium (courbe C) montrent que pendant l'élévation de température, la conductivité varie de façon analogue à celle de l'oxyde de zinc (courbe B). Cependant, une différence est notée dans les conductivités limites et dans les énergies d'activation E_a, calculées à partir des pentes des droites obtenues au cours du refroidissement. Ces valeurs sont données dans le Tableau X et indiquent clairement que l'introduction du lithium conduit à une diminution de la conductivité de l'oxyde, alors que la présence du gallium à une augmentation de celle-ci.

Ces résultats, en accord avec les prévisions formulées antérieurement, montrent que le chauffage à 400°C sous vide, entraîne bien une substitution d'ions au moins dans la couche superficielle. Cette substitution modifie le nombre d'électrons libres en surface ainsi que l'énergie d'activation des autres donneurs ou accepteurs d'électrons. De ce fait, la vitesse d'une réaction dont l'étape la plus lente est un transfert d'électrons, devrait être différente au contact de chacun des trois catalyseurs.

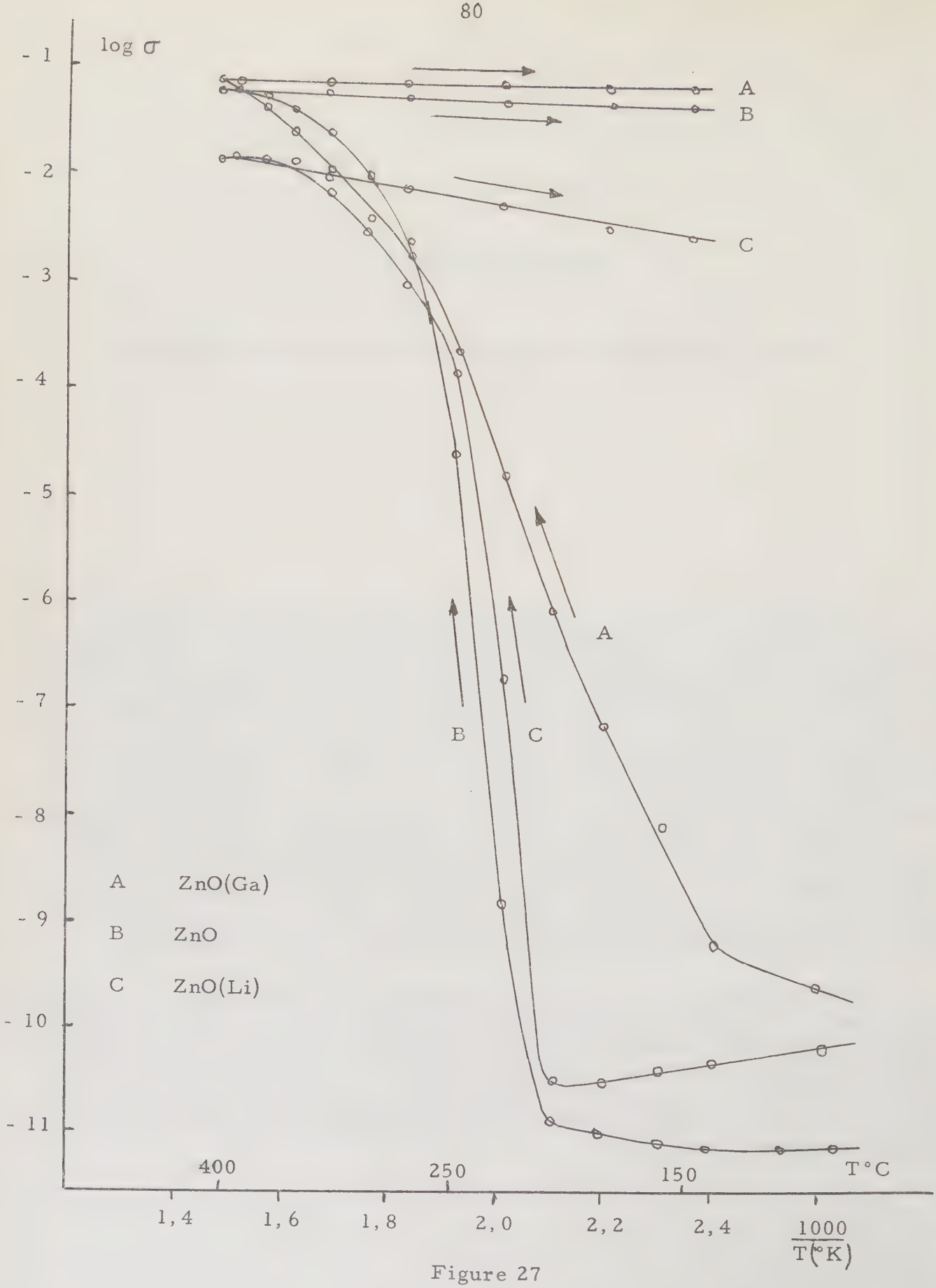

log σ
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
A
B
C
A
B
C
A ZnO(Ga)
B ZnO
C ZnO(Li)
400
250
150
T°C
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
1000/T(°K)

Figure 27

En relation avec les expériences d'hydrogénation de l'éthylène d'AIGUEPERSE qui utilisait également des échantillons activés à 250°C sous vide, les essais ci-dessus ont été repris en limitant le traitement sous vide à 250°C. Le tableau 11 donne les conductivités limites ainsi que l'énergie d'activation déduites des mesures de conductivité, faites au cours du refroidissement de 250°C à 150°C.

Tableau X

Echantillon	Conductivité en $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à 400°C sous vide	Conductivité en $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à 150°C sous vide	$\left[E_a\right]_{150°C}^{400°C}$
ZnO(Li)	$1,16.\ 10^{-2}$	$0,225\ .\ 10^{-2}$	0,16 eV 3,8 kcal
ZnO	$5,55.\ 10^{-2}$	$4,00\ .\ 10^{-2}$	0,030eV 0,7 "
ZnO(Ga)	$9,34.\ 10^{-2}$	$7,14\ .\ 10^{-2}$	0,016 eV 0,4 "

Tableau XI

Echantillon	Conductivité en $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à 250°C sous vide	Conductivité en $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à 150°C sous vide	$\left[E_a\right]_{150°C}^{250°C}$
ZnO (Li)	$5,68.10^{-4}$	$1,58.10^{-4}$	0,24 eV 5,6 kcal
ZnO	$2,26.10^{-2}$	$1,58.10^{-2}$	0,066 eV 1,51 "
ZnO (Ga)	$3,18.10^{-2}$	$2,22.10^{-2}$	0,065 eV 1,50 "

Ces résultats montrent qu'un chauffage à 250°C sous vide suffit à obtenir une substitution des cations étrangers dans le réseau superficiel de l'oxyde de zinc. Comme la diffusion en volume est peu probable à une température aussi modérée, il est permis de supposer que les ions étrangers Ga^{+++} ou Li^{+} n'ont pu se substituer aux ions Zn^{++} à l'intérieur du cristal. Cependant, comme les propriétés de la couche superficielle sont directement responsables de l'activité catalytique d'un solide, la modification de ces propriétés qu'indiquent les tableaux X et XI, doit être suffisante. Un traitement plus énergique, seul capable de modifier également les propriétés massiques, ne paraît donc pas nécessaire. Le mode opératoire choisi pour les échantillons du Tableau XI présente en plus l'avantage de ne pas soumettre le catalyseur à des températures relativement élevées qui risquent d'entraîner un frittage et une baisse d'activité catalytique.

DEUXIEME PARTIE

CONDUCTIVITE DES OXYDES DOPES SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE.

Avant chaque essai, l'oxyde de zinc additionné de lithium ou de gallium, est soumis à un traitement activant qui a en même temps pour effet de substituer les ions étrangers à des ions Zn^{++} du réseau et qui consiste à chauffer l'oxyde sous vide à 250°C ou à 400°C.

La chimisorption d'oxygène qui entraîne une variation de la concentration en électrons libres par suite de transferts électroniques, doit exercer sur les oxydes dopés, des effets plus ou moins accusés suivant la nature du dope. L'étude de leur conductivité dans l'oxygène soit en fonction de la température, soit en fonction de la pression d'oxygène, doit mettre en lumière cette différence.

A - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les courbes de la figure 28 représentent les variations de conductivité des trois échantillons d'oxyde de zinc pur (courbe A) et, dopé soit au lithium (courbe B), soit au gallium (courbe C), au cours du refroidissement dans l'oxygène sous la pression constante de 160 mm Hg. Les échantillons ont été maintenus à 400°C sous cette pression pendant 15 heures environ pour éliminer autant que possible les anomalies observées pour l'oxyde de zinc pur (Chapitre III, 2ème Partie). Les diagrammes où $\log \sigma$ est porté en fonction de $1/T$ conduisent à des courbes dont les parties rectilignes permettent de calculer une énergie d'activation apparente de conductivité qui figure dans le Tableau 12. Les conductivités relevées à 400°C, 250°C, 150°C montrent qu'en général l'oxyde dopé au gallium est plus conducteur que l'oxyde de zinc pur, lui-même plus conducteur que l'oxyde dopé au lithium. La différence, bien plus marquée que pour les mesures effectuées

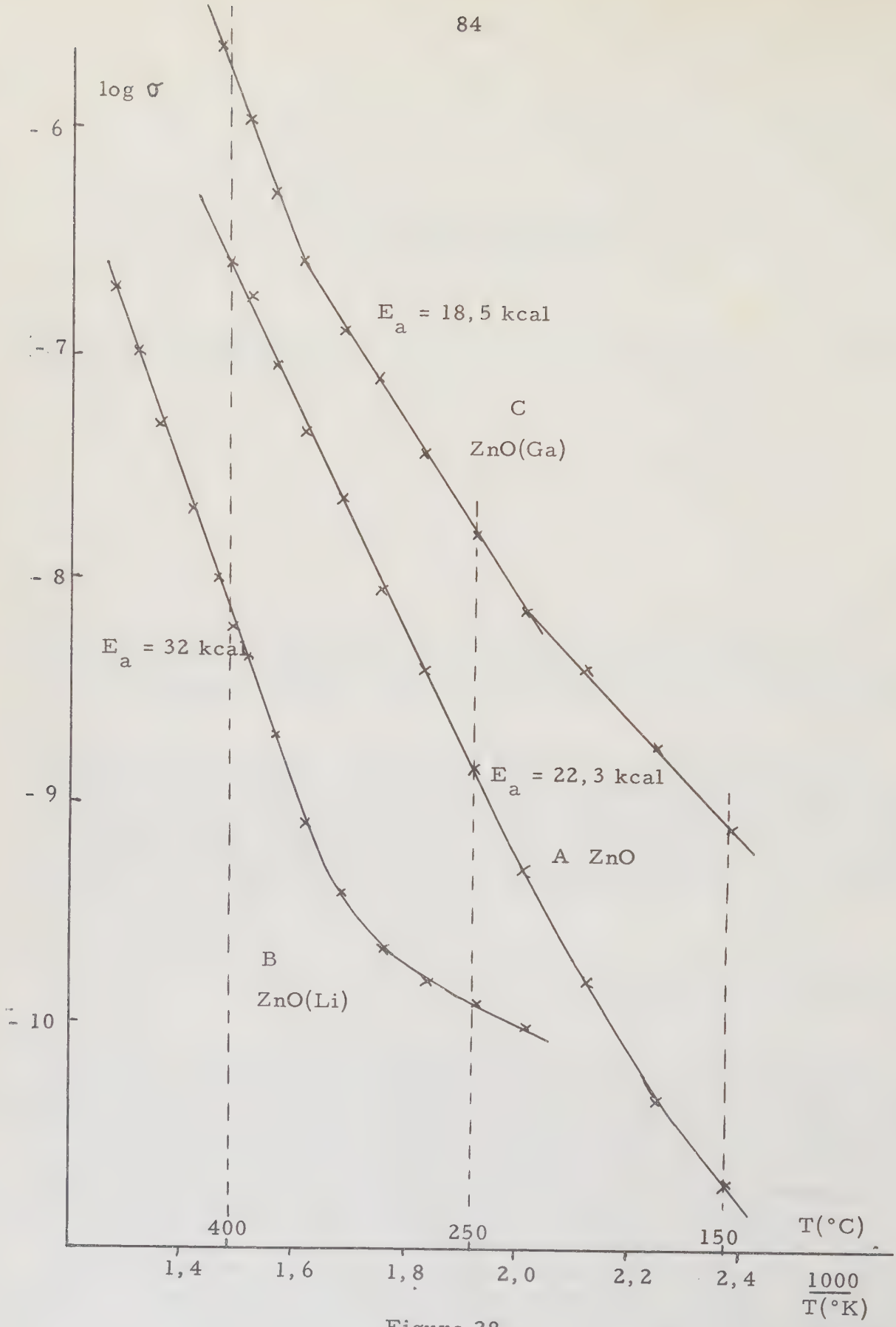

log σ
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
E_a = 18,5 kcal
C
ZnO(Ga)
E_a = 32 kcal
E_a = 22,3 kcal
A ZnO
B
ZnO(Li)
400
250
150
T(°C)
1,4
1,6
1,8
2,0
2,2
2,4
1000/T(°K)

Figure 28

sous vide, montre une fois de plus l'efficacité de la substitution des ions étrangers dans le réseau de l'oxyde de zinc élaboré par la méthode décrite au Chapitre I. Le Tableau XIII montre également que la substitution a lieu si les échantillons ont été chauffés sous vide, puis dans l'oxygène à 250°C seulement. Dans ce cas, l'accroissement de l'énergie d'activation de ZnO(Li) par rapport à ZnO est moins accusé, mais la diminution de celle de ZnO(Ga) est aussi marquée.

Tableau XII

Echantillon	Conductivité en Ω^{-1} cm^{-1} dans l'oxygène (160mmHg) à 400°C	à 250°C	à 150°C	$\left[E_a\right]_{250}^{400}$
ZnO(Li)	$5,9.10^{-9}$	$1,2.10^{-10}$	$8,3.10^{-11}$	32 kcal
ZnO	$2,7.10^{-7}$	$1,5.10^{-9}$	$2,0.10^{-11}$	24 "
ZnO(Ga)	$2,3.10^{-6}$	$2,0.10^{-8}$	$7,7.10^{-10}$	18,5 "

Tableau XIII

Echantillon	Conductivité en Ω^{-1} cm^{-1} dans l'oxygène (160 mmHg) à 250°C	à 150°C	$\left[E_a\right]_{150}^{250}$
ZnO(Li)	$8,3.10^{-11}$	$2.0.10^{-13}$	26,5 kcal
ZnO	$1,0.10^{-9}$	$4,0.10^{-12}$	25 "
ZnO(Ga)	$1,0.10^{-8}$	$2,5.10^{-9}$	15,5 "

La valeur de l'énergie d'activation apparente de conductivité est reliée à la position du niveau de Fermi dans le diagramme des bandes d'énergie. Plus l'énergie d'activation est faible, plus le niveau de Fermi est proche de la bande de conductivité, ce qui traduit une plus grande facilité pour les centres donneurs ou accepteurs, placés dans la bande interdite d'échanger des électrons, soit avec la bande de conductivité pour donner des électrons libres, soit avec la bande de valence pour former des trous positifs. Les résultats ci-dessus montrent donc que l'oxyde de zinc contenant du gallium est plus apte que l'oxyde de zinc pur, ou dopé au lithium à fournir des électrons, par exemple lors d'une réaction qui exige un transfert d'électrons comme étape déterminante du processus.

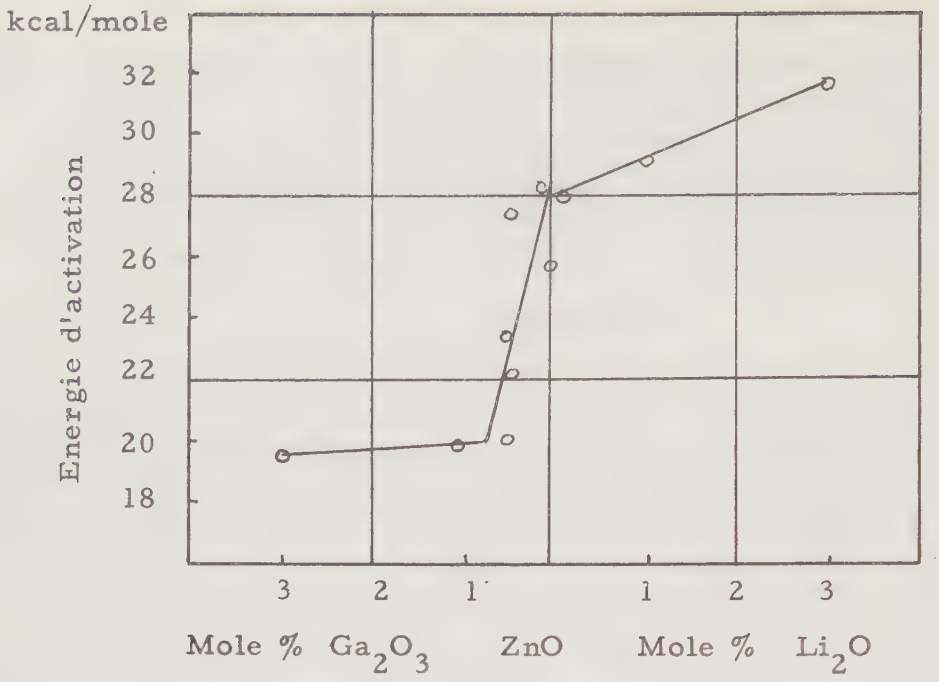


Figure 29 - Energie d'activation pour l'oxydation de CO à 440 et 500°C (d'après SCHWAB et BLOCK)

Il est intéressant de comparer les énergies d'activation trouvées dans nos expériences avec celles obtenues par SCHWAB et BLOCK (5) pour l'oxydation de l'oxyde de carbone à 440°C sur des catalyseurs à l'oxyde de zinc, contenant des additions de lithium et de gallium (figure 29). Ces auteurs ont observé que, dans cette réaction, l'activité catalytique est fortement influencée par les substitutions. L'énergie d'activation varie de 28 à 32 kcal/mole pour des teneurs en Li_2O de 0 à 3 mole % et de 28 à 19,5 kcal/mole pour des concentrations de Ga_2O_3 de 0 à 3 mole %. Il apparaît que le sens de la variation de l'énergie d'activation de conductivité montré précédemment est le même que celui de l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation de CO. Il semble donc que pour cette réaction, il existe une relation entre la conductivité et l'activité catalytique de l'oxyde de zinc. L'étape déterminante de la réaction doit être un transfert électronique qui a été attribué (48) à la chimisorption de l'oxygène sur ZnO sous forme de O^- ou O^{--}, chimisorption favorisée par une augmentation de la concentration en électrons libres dans le solide.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

L'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité de l'oxyde de zinc a été étudiée sur des échantillons contenant du lithium ou du gallium. Les droites de la figure 30 représentent le logarithme de la conductivité des oxydes chauffés préalablement sous vide à 400°C, en fonction du logarithme de la pression d'oxygène atteinte à l'équilibre. La température des expériences est 150°C. L'application de l'équation

$$\sigma = k\, p_{O_2}^{-1/m}$$

valable dans le domaine de pressions s'étendant de 10^{-1} à 10^{2} mm Hg permet de calculer le coefficient m dont la valeur dépend de la nature du dope, comme le montrent les courbes de la Figure 30. Alors qu'il a été vu antérieurement que m = 2, 1 pour l'oxyde de zinc pur (courbe B), les valeurs 1, 0 et 4, 0 sont trouvées pour les échantillons contenant respectivement du lithium (courbe A) et du Gallium (courbe C). Ce résultat montre que l'introduction du gallium dans l'oxyde de zinc diminue la sensibilité de l'oxyde vis à vis de la capture des électrons libres par l'oxygène alors que l'addition de lithium exalte cette propriété. En effet, pour une même variation de la pression d'oxygène, la variation de conductivité est plus faible pour ZnO (Ga) que pour ZnO(Li). De plus, pour chaque valeur de la pression d'oxygène, la conductivité des échantillons diffère de plusieurs puissances de dix. Une interprétation de la forme sous laquelle les ions oxygène sont adsorbés peut être déduite de l'allure des courbes de la Figure 30. Dans le cas de l'oxyde de zinc pur (Chapitre III), le coefficient m = 2, a pu être attribué à l'existence en surface d'ions O^- en équilibre avec l'oxygène de la phase gazeuse suivant l'équation, rappelée ci-après :

$$O_2 + 2\, e^- \rightleftharpoons 2\, O^-$$

De la même façon, il peut être supposé que pour l'oxyde dopé au lithium, l'équilibre suivant ait lieu préférentiellement :

$$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^- \qquad (81)$$

alors que dans le cas de l'oxyde contenant du gallium :

$$O_2 + 4\, e^- \rightleftharpoons 2\, O^{--} \qquad (82)$$

Un calcul simple montre que ces équations conduisent à des valeurs de m = 1 (équilibre 81) et m = 4 (équilibre 82). La validité de ces observations repose sur le fait que par rapport à l'oxyde de zinc pur traité sous vide, l'oxyde contenant du lithium qui a subi le même traitement, possède une concentration en électrons libres plus faible mais la quantité d'ions Zn^+ est plus importante.

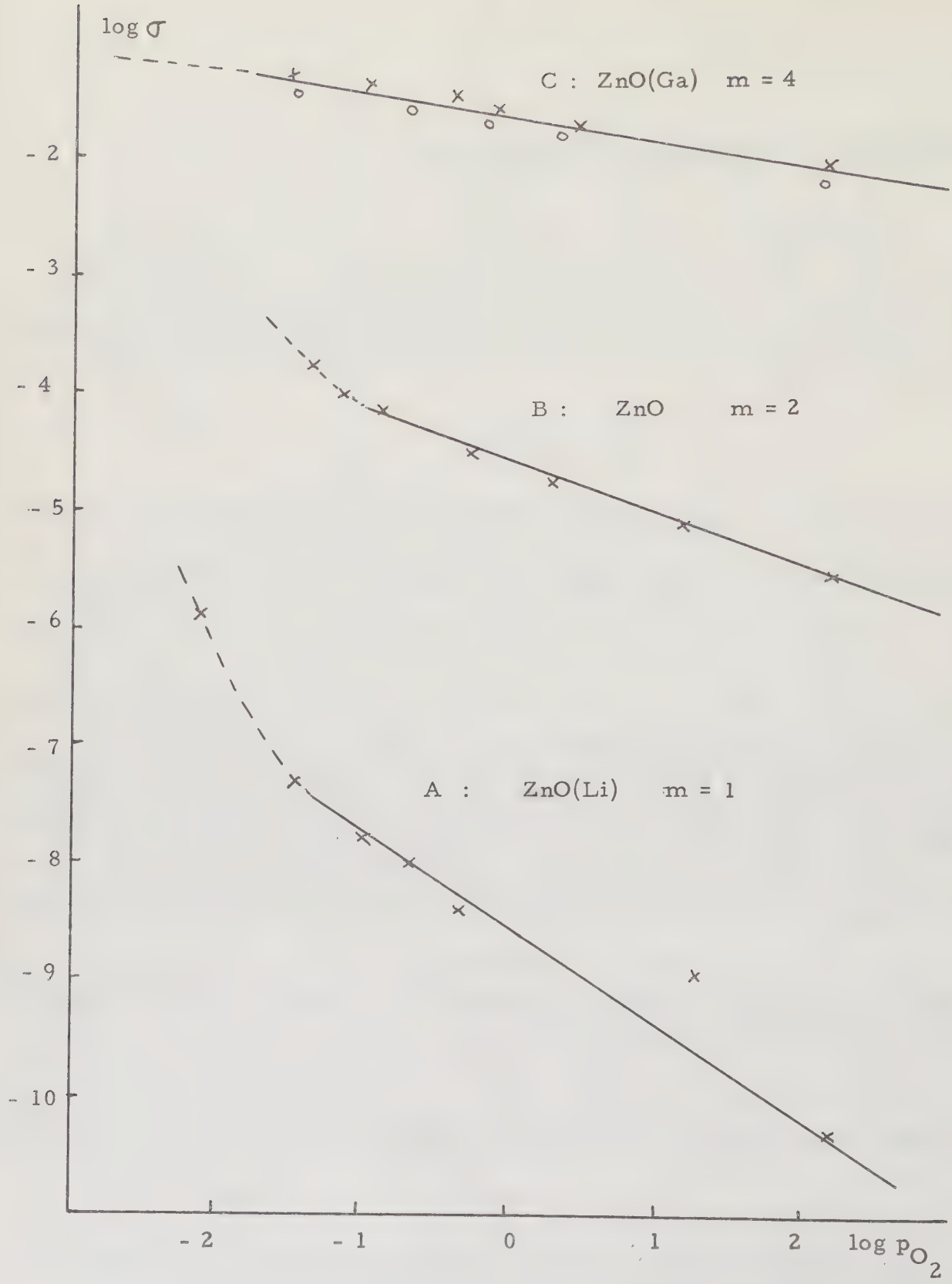


Figure 30

L'adsorption d'oxygène sur ZnO étant probablement en relation étroite avec le nombre d'ions Zn^+ ?, il peut être déduit, en accord avec les expériences de KEIER et TCHIJIKOVA (71) que l'oxyde de zinc dopé au lithium adsorbe plus d'oxygène que l'oxyde pur. Puisqu'il y a un défaut d'électrons libres, le processus d'adsorption s'arrête à l'étape où il se forme O_2^-. Par contre, pour l'oxyde dopé au gallium, l'excès d'électrons permet d'atteindre l'étape ultime du transfert d'électrons correspondant à la formation des ions O^{--}.

Ainsi, l'étude de la conductivité des oxydes dopés sous atmosphère d'oxygène semble montrer que la chimisorption a lieu suivant une série d'étapes schématisées par les équilibres :

$$O_{2\,(g)} \underset{}{\overset{+\,e^-}{\rightleftharpoons}} O^-_{2\,(ads)} \underset{}{\overset{+\,e^-}{\rightleftharpoons}} 2\,O^-_{(ads)} \underset{}{\overset{+\,2\,e^-}{\rightleftharpoons}} 2\,O^{--}_{(ads)} \qquad (83)$$

dont l'importance varie suivant la nature du dope, c'est à dire suivant le rapport des concentrations en électrons libres et en ions Zn^+. De plus, cette différence de comportement dans l'oxygène montre une fois de plus l'efficacité de la substitution d'ions hétérovalents dans le réseau de l'oxyde de zinc, tout au moins en surface, au cours de traitement thermique modéré.

Comme l'adsorption d'oxygène sous pression constante est très rapide, il n' a pas été possible de tracer les courbes de variation de la conductivité en fonction du temps et de les confronter avec l'expression d'ELOVICH.

TROISIEME PARTIE

CONDUCTIVITE DES OXYDES DOPES EN PRESENCE D'HYDROGENE.

L'étude de la chimisorption d'hydrogène sur les mêmes oxydes de zinc a été également effectuéeà l'aide des mesures de conductivité. Les expériences de CIMINO , CIPOLLINI et MOLINARI (38) montrent que la quantité d'hydrogène adsorbé en fonction de la température entre 20 et 300°C est notablement diminuée par la présence du gallium et que dans ce cas les extremums d'adsorption ne sont pas observés sur les isostères d'adsorption correspondantes. L'influence de l'incorporation de lithium est par contre moins clairement définie par le travail de ces auteurs.

A - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Trois échantillons d'oxyde de zinc avec et sans additions, obtenus par déshydratation sous vide à 110°C des hydroxydes correspondants sont chauffés sous vide à 400°C pendant 15 heures environ. Après refroidissement, à 150°C, l'hydrogène est admis sous la pression de 100 mm Hg. La conductivité est mesurée en fonction du temps et les résultats sont reproduits sur la figure 31. La variation totale de conductivité $\Delta \log \sigma$ est croissante dans le sens ZnO(Ga), ZnO, ZnO(Li). Il semble donc d'après ces résultats que la quantité adsorbée d'hydrogène varie dans le même sens que la variation de conductivité. Cependant, il a été montré lors de l'examen du comportement de l'oxyde pur (Chapitre III) que cette variation de conductivité est due soit à des processus secondaires d'ionisation et, dans ce cas, la variation est faible, soit à l'ionisation de l'hydrogène qui conduit à une forte augmentation du nombre d'électrons libres. Or, comme la variation de conductivité $\Delta \log \sigma$ pour l'échantillon ZnO(Li) (Courbe 3, figure 31) s'étend sur plusieurs puissances de dix, il est donc possible d'envisager que l'adsorption

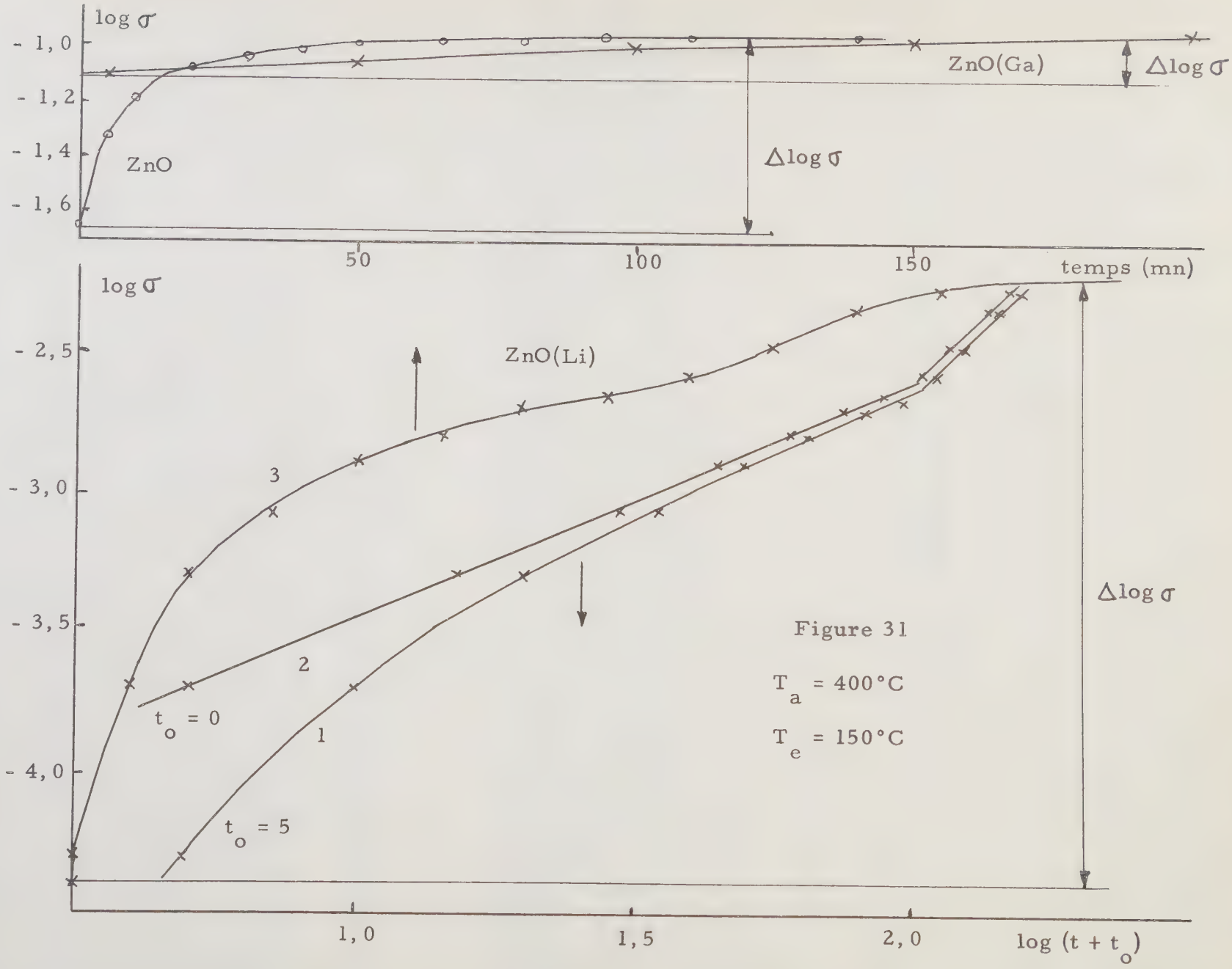


Figure 31

T_a = 400°C

T_e = 150°C

d'hydrogène sur l'oxyde contenant du lithium fasse intervenir le troisième type de chimisorption avec transfert d'électrons de l'hydrogène vers le solide. Les transformées d'ELOVICH (courbes 1 et 2 page 31) relatives à la courbe de vitesse correspondant à cet oxyde montrent la présence d'au moins deux types d'adsorption.

Il est donc possible de conclure dès maintenant que l'hydrogène se fixe sur l'échantillon dopé au lithium en s'ionisant. Mais également, une fraction de ce gaz doit s'adsorber sur les ions Zn_i^+ , très nombreux dans cet oxyde, en produisant le phénomène d'ionisation secondaire (équation 24). Bien que ce dernier soit masqué sur la courbe 3 de la figure 31 par le premier phénomène, entraînant une forte variation de conductivité, l'application de l'équation d'Elovich permet de les mettre tous les deux en évidence.

Des diagrammes analogues n'ont pu être tracés pour l'échantillon ZnO(Ga), du fait de l'imprécision résultant de la très faible variation de conductivité. Mais il est probable que pour cet échantillon, tout comme pour l'oxyde de zinc non dopé, l'hydrogène s'adsorbe principalement sur les sites Zn^+, ce qui implique l'ionisation secondaire, comme le montre la faible variation de conductivité dans l'hydrogène (figure 31). Ces conclusions sont également appuyées par les expériences réalisées à pression d'hydrogène variable discutées plus loin.

Une autre série d'expériences a consisté à chauffer les divers échantillons à 400°C dans l'hydrogène sous la pression de 100 mm Hg. Ce traitement est effectué sur les oxydes préalablement chauffés à 400°C , soit sous vide, soit dans l'oxygène (p = 160 mm Hg). Les valeurs de la conductivité à l'équilibre sont données dans le Tableau XIV.

Tableau XIV

$\Omega^{-1} cm^{-1}$	VIDE		HYDROGENE (100 mm Hg)		
	400°C (1)	150°C (2)	150°C (3)	400°C (4)	150°C (5)
ZnO(Li)	2.10^{-3}	$4,2.10^{-5}$	$5,3.10^{-3}$	$3,8.10^{-2}$	$6,2.10^{-3}$
ZnO	$4,8.10^{-2}$	$3,0.10^{-2}$	$8,1.10^{-2}$	$10,7.10^{-2}$	$11,0.10^{-2}$
ZnO(Ga)	$9,3.10^{-2}$	$7,1.10^{-2}$	$12,0.10^{-2}$	$13,0.10^{-2}$	$14,1.10^{-2}$

$\Omega^{-1}cm^{-1}$	OXYGENE (160 mm Hg)		HYDROGENE (100 mm Hg)		
	6 400°C	7 150°C	8 150°C	9 400°C	10 150°C
ZnO(Li)	$3,3.10^{-7}$	$3,3.10^{-12}$	$3,3.10^{-12}$	$5,3.10^{-2}$	$3,9.10^{-3}$
ZnO	$3,8.10^{-7}$	$4,3.10^{-11}$	$6,2.10^{-5}$	$10,1.10^{-2}$	$11,0.10^{-2}$
ZnO(Ga)	$2,2.10^{-5}$	$3,3.10^{-8}$	$1,7.10^{-6}$	$13,7.10^{-2}$	$14,0.10^{-2}$

Le chauffage dans l'hydrogène fait apparaître une différence de comportement pour l'échantillon dopé au lithium qu'il ait été préalablement traité sous vide ou dans l'oxygène. La réduction de l'oxyde de zinc qui a lieu à 400°C pour l'oxyde pur et pour l'oxyde contenant du gallium, ne se produit pas dans le cas du dopage au lithium puisque la conductivité diminue au cours du refroidissement dans l'hydrogène de 400°C à 150°C (colonnes 4, 5, 9 et 10). Ainsi, en présence de lithium, le caractère semiconducteur persiste dans l'hydrogène au-delà de 400°C et l'apparition d'une phase métallique due à l'action réductrice de ce gaz est retardée. Ce comportement provient probablement de la concentration en électrons libres plus faible pour ce type d'échantillon. L'augmentation de leur nombre qu'entraîne l'adsorption d'hydrogène à 400°C, ne permet pas d'atteindre la concentration de dégénérescence. Il en résulte aussi que les trois domaines de températures responsables des trois types de chimisorption définis antérieurement ne sont sans doute pas identiques pour l'oxyde de zinc pur et pour les échantillons dopés.

B. - INFLUENCE DE LA PRESSION

L'influence de la pression d'hydrogène sur la conductivité des oxydes dopés a été étudiée à la température de 150°C sur des échantillons chauffés au préalable sous vide à 400°C. Les variations de $\log\sigma$ sont portées en fonction de $\log p_{H_2}$ sur la figure 32. Ces courbes montrent que la conductivité n'est pas en relation simple avec la pression d'hydrogène et l'hypothèse que l'adsorption a lieu sur différents types de sites doit de nouveau être envisagée. Cependant, la variation de conductivité pour une même variation de la pression d'hydrogène est beaucoup plus importante pour l'oxyde contenant du lithium que pour l'oxyde pur et elle est beaucoup plus faible pour l'oxyde dopé au gallium.

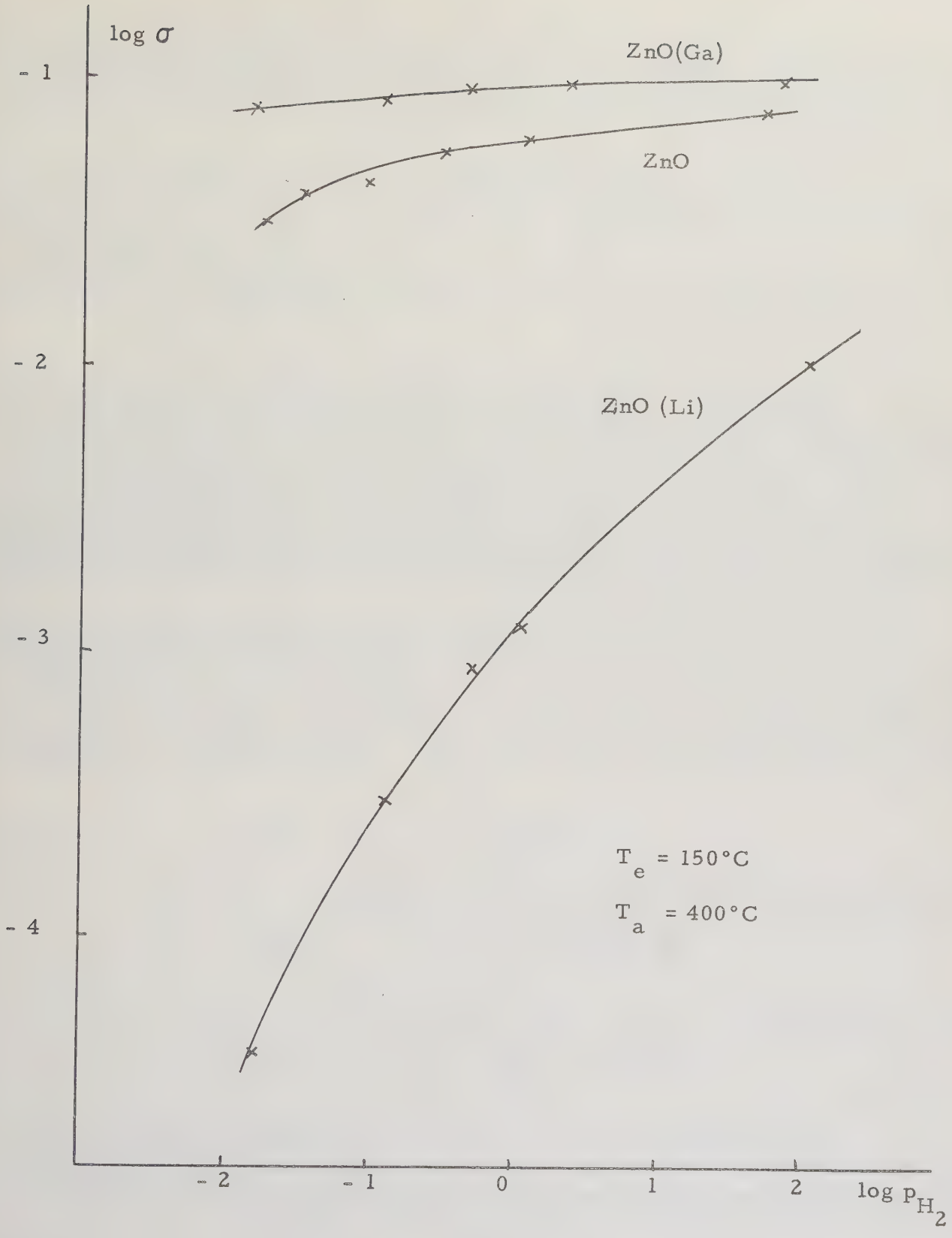


Figure 32

Dans le cas de l'oxyde pur , il a été montré (Chapitre III, 3ème Partie) que pour les toutes premières quantités d'hydrogène admis sous très faible pression, l'adsorption se fait avec ionisation de l'adsorbat, mais qu'ensuite seul le phénomène d'ionisation secondaire se manifeste.

Or, l'oxyde dopé au gallium présente, avant tout traitement par l'hydrogène, une forte concentration en électrons quasi-libres. Il est évident que l'équilibre d'ionisation de l'hydrogène adsorbé (équation 56) doit être déplacé vers la gauche du fait de cette concentration et que par conséquent, l'hydrogène doit s'adsorber surtout sous forme covalente. La faible augmentation de la conductivité enregistrée sur les figures 31 et 32, représente donc principalement le phénomène secondaire d'ionisation (équation 24).

Au contraire, l'oxyde dopé au lithium, pauvre en électrons quasi-libres, contient une proportion notable d'ions Zn^+ qui compense le déficit des charges positives , entraîné par la présence d'ions Li^+. Or, il est évident que ce déficit pourrait également être compensé par les ions H^+ si l'adsorption d'hydrogène se fait avec ionisation. Comme la concentration en électrons est faible, l'équilibre 56 doit pouvoir être déplacé vers la droite, ce qui explique qu'une fraction importante de l'hydrogène s'adsorbe en s'ionisant, et qu'on observe une forte augmentation de la conductivité du solide.

Il importe de noter que la pente de la courbe de la Figure 32 concernant l'oxyde dopé au lithium est très proche de 1/2 sauf aux très faibles pressions pour lesquelles l'équilibre d'adsorption est difficilement atteint, les quantités d'hydrogène adsorbé par cet échantillon étant de loin, plus importantes que celles adsorbées par les deux autres oxydes (38). Ainsi, entre environ 10^{-1} et 10^2 mm Hg, la loi :

$$\sigma = k p_{H_2}^{1/2} \qquad (84)$$

est observée. Cette loi est compatible avec l'équilibre :

$$H_2 \rightleftharpoons H_2^+ + e^- \qquad (65)$$

dont la constante est :

$$K = \frac{[H_2^+]\,[e^-]}{p_{H_2}} \qquad (85)$$

En admettant que $H_2^+ = e^- = n$, condition qui doit être sensiblement réalisée dans l'échantillon $ZnO(Li)$ dans lequel la concentration initiale en électrons libres est faible et peut être négligée devant le nombre d'électrons libres apparaissant en vertu de l'équilibre 65. On a alors :

$$n = k' p_{H_2}^{1/2} \qquad (84')$$

Mais l'équilibre (65) représente le processus global d'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc, préconisé par MIASNIKOV (Chapitre III, 3ème Partie). Ainsi, les deux types de chimisorption d'hydrogène (adsorption covalente et adsorption ionique) semblent se produire simultanément sur l'oxyde dopé au lithium dans tout le domaine de pression. Pour l'oxyde pur au contraire, l'adsorption est du type covalent, sauf pour les premières quantités adsorbées à l'état d'ions et, pour l'oxyde dopé au gallium, l'hydrogène se fixe exclusivement par covalence.

En conclusion l'incorporation d'ions étrangers dans l'oxyde de zinc modifie son comportement dans l'adsorption d'hydrogène. Les variations de concentration en électrons libres et en défauts de structure provoquées par ces additions sont différentes et orientent de ce fait la chimisorption sur des types distincts de sites, tout en influant sur les quantités totales d'hydrogène adsorbé (38). Cependant, la concentration en zinc excédentaire dans les oxydes dopés ou pur ne dépend que du traitement thermique préalable qui provoque la dissociation partielle et équilibrée de l'oxyde de zinc et non de la nature du dope. Il est donc probable, bien que les concentrations en ions Zn_i^+ soient différentes, que le nombre d'atomes Zn_i est le même dans les trois types d'oxydes et qu'il se forme sur chacun d'eux, sensiblement autant de sites Zn_i^+ par ionisation secondaire au cours de l'adsorption d'hydrogène.

QUATRIEME PARTIE.

CONDUCTIVITE DES OXYDES DOPES EN PRESENCE D'ETHYLENE.

Il a été montré précédemment que l'adsorption d'éthylène sur l'oxyde de zinc pur a lieu préférentiellement sur les ions oxygène du réseau. Il est logique de penser que l'adsorption d'éthylène sur les oxydes dopés se fait selon le même mécanisme. L'éthylène a été introduit sous des pressions voisines de 75 mm Hg, sur les trois échantillons ZnO(Ga), ZnO, ZnO(Li), chauffés préalablement à 400°C, soit sous vide, soit dans l'oxygène. Le tableau XV donne les variations de conductivité après introduction de l'éthylène à 150°C et après chauffage à 400°C dans l'éthylène.

Tableau XV.

$\Omega^{-1} cm^{-1}$	VIDE		ETHYLENE		
	1	2	3	4	5
	400°C	150°C	150°C	400°C	150°C
ZnO(Li)	$5,1.10^{-4}$	$3,2.10^{-6}$	2.10^{-7}	$1,1.10^{-3}$	$13,7.10^{-4}$
ZnO	$8,7.10^{-2}$	$7,25.10^{-2}$	$1,25.10^{-2}$	$12,95.10^{-2}$	$13,0.10^{-2}$
ZnO(Ga)	$9,6.10^{-2}$	$8,0.10^{-2}$	$4,2.10^{-2}$	$12,6.10^{-2}$	$13,0.10^{-2}$

$\Omega^{-1} cm^{-1}$	OXYGENE		VIDE	ETHYLENE		
	6	7	8	9	10	11
	400°C	150°C	150°C	150°C	400°C	150°C
ZnO(Li)	$4,7.10^{-9}$	$3,3.10^{-11}$	$9,0.10^{-10}$	$8,2.10^{-9}$	$3,2.10^{-5}$	$9,1.10^{-7}$
ZnO	$1,0.10^{-6}$	$2,5.10^{-10}$	$6,70.10^{-8}$	$1,8.10^{-7}$	$12,0.10^{-2}$	$12,7.10^{-2}$
ZnO(Ga)	$3,7.10^{-6}$	$1,7.10^{-9}$	$4,0.10^{-5}$	$1,15.10^{-4}$	$2,7.10^{-3}$	$3,5.10^{-3}$

Pour les échantillons chauffés sous vide à 400°C, l'éthylène à 150°C diminue leur conductivité (colonnes 2 et 3), alors qu'après chauffage dans l'oxygène à 400°C , puis évacuation à 150°C, l'éthylène en s'adsorbant augmente la conductivité (colonnes 7, 8 et 9). Mais tout comme pour le traitement dans l'hydrogène, la dégénérescence ne s'observe pas pour l'oxyde de zinc contenant du lithium après le chauffage dans l'éthylène à 400°C (colonnes 4, 5 et 10, 11) alors qu'elle a lieu pour les deux autres échantillons. Une température plus élevée doit être nécessaire pour conférer à l'oxyde ZnO(Li) un comportement métallique car à 400°C, la concentration en électrons libres de cet échantillon, initialement très faible, ne semble pas pouvoir être suffisamment augmentée par l'adsorption d'éthylène, pour atteindre la concentration de dégénérescence.

La figure 33 représente les variations de conductivité en fonction du temps au cours de l'adsorption d'éthylène sous pression constante (75 mm Hg) à 150°C sur les oxydes ZnO(Li) (courbe A), ZnO (courbe B) et ZnO(Ga) (courbe C), préalablement chauffés sous vide à 400°C.

Ces courbes montrent un phénomène tout à fait analogue à celui observé lors de l'adsorption d'oxygène ou d'hydrogène sur les oxydes dopés. La variation $\Delta \log \sigma$ est beaucoup plus importante dans le cas de l'oxyde contenant du lithium. Elle indique que l'équilibre (72) se produit avec la participation d'un électron libre dans le sens d'une diminution de conductivité. A l'aide des résultats de l'adsorption d'oxygène sur les oxydes dopés qui ont fait admettre la présence des ions O_2^- , O^- et O^{--} respectivement sur ZnO(Li), ZnO , Zno(Ga) à 150°C, l'adsorption d'éthylène sur les sites serait représentée par les équilibres suivants:

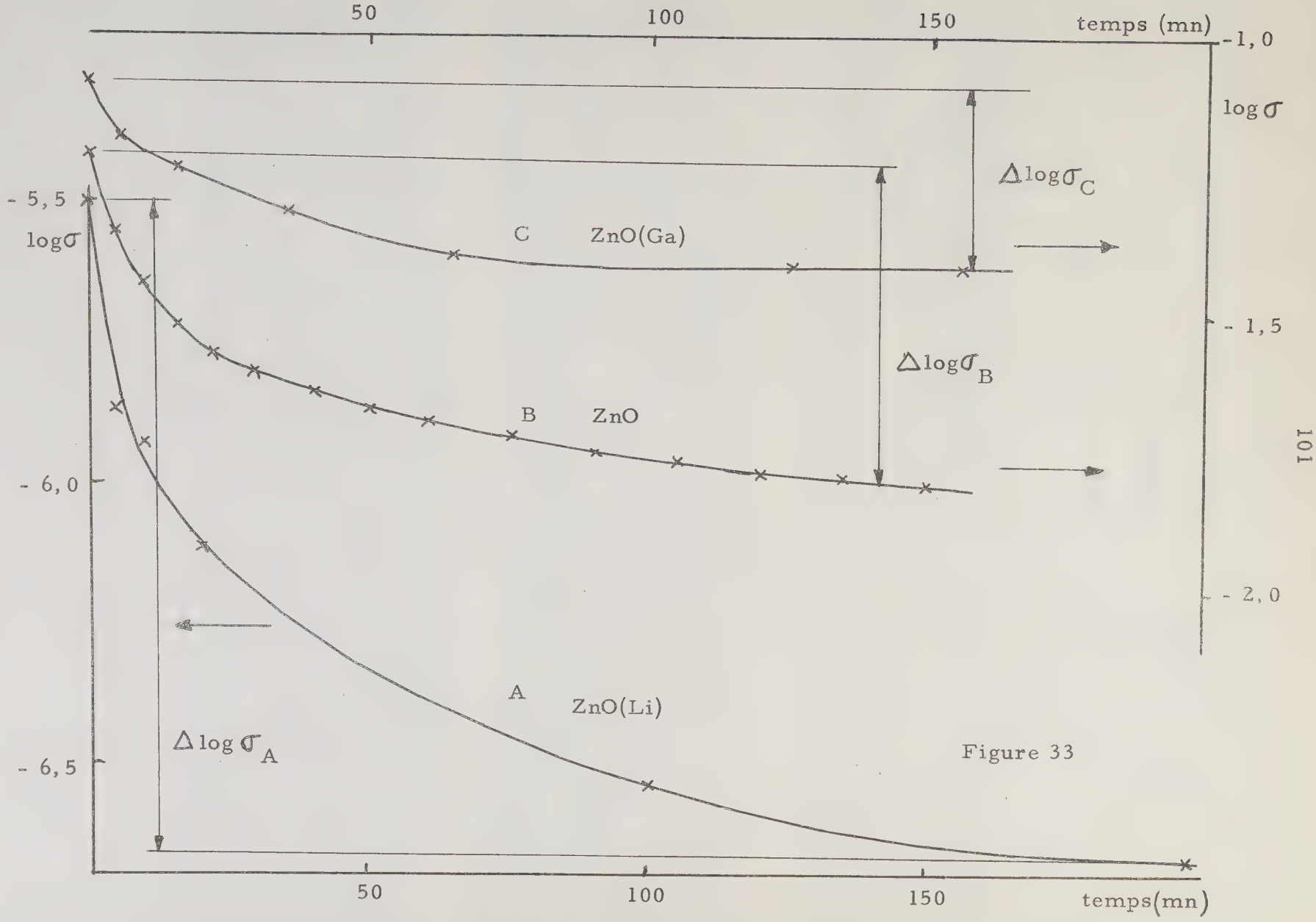

50
100
150
temps (mn)
-1,0
log σ
- 5,5
log σ
C ZnO(Ga)
Δlog σ C
- 1,5
Δlog σ B
B ZnO
- 6,0
A ZnO(Li)
Δ log σ A
- 6,5
- 2,0
50
100
150
temps(mn)

Figure 33

$$O_2^- + 2\ C_2H_4 + e^- \rightleftharpoons (O\text{-}C_2H_4)^- \quad (86)$$

$$O^- + C_2H_4 \rightleftharpoons (O\text{-}C_2H_4)^- \quad (72)$$

$$O^{--} + C_2H_4 \rightleftharpoons (O\text{-}C_2H_4)^- + e^- \quad (73)$$

Cependant, l'adsorption sur ZnO(Ga) entraînerait une augmentation de conductivité d'après l'équation (73) qui n'est pas enregistrée dans les expériences de la Figure 33, donc ce type d'adsorption ne doit pas se produire sur cet oxyde du fait de la concentration initiale importante en électrons libres qui empêche le déplacement vers la droite de l'équilibre (73). Seul l'équilibre (72) doit se produire et comme il est accompagné de processus secondaires d'ionisation déjà décrits (équations 54 a, b), la conductivité diminue. Enfin l'équation (86) est en accord avec la forte variation de conductivité de ZnO(Li) et rend compte de l'immobilisation d'un électron lors de l'adsorption d'éthylène.

Si par contre, l'éthylène est adsorbé sur les oxydes pur ou dopés, préalablement chauffés dans l'oxygène à 400°C et rapidement évacués à 150°C, (colonne 3), donc sur des solides presque stoechiométriques), les courbes de la figure 34 sont obtenues et montrent que la conductivité,des différents échantillons augmente. Cependant la variation de conductivité $\Delta \log \sigma$ qui semble être sensiblement la même dans les trois cas, ne représente pas la variation réelle produite par l'adsorption d'éthylène sur l'oxyde oxygéné, car une mise sous vide a été nécessaire pour évacuer l'oxygène ambiant. Toutefois, dans le cas des oxydes pur et dopé, l'adsorption d'éthylène après un traitement dans l'oxygène est bien représentée par le schéma de l'équation (73) qui correspond à une augmentation de la conductivité.

En résumé, l'adsorption d'éthylène sur l'oxyde de zinc dépend largement de la concentration initiale en électrons libres. Lorsque cette concentration est faible, comme c'est le cas de l'oxyde de zinc dopé au lithium et celui des oxydes pur et dopés rendus presque stoechiométriques dans l'oxygène, l'adsorption du type ionique se manifeste principalement et conduit à une forte variation de conductivité dans un sens (équation 86) (Courbe A, Figure 33) ou dans l'autre (équation 73, figure 34). Lorsque la concentration électronique est importante comme dans les oxydes pur et dopé avec du gallium, rendus non stoechiométriques, seuls des phénomènes secondaires d'ionisation se produisent (équation 72) et ils n'entraînent qu'une faible variation de conductivité.

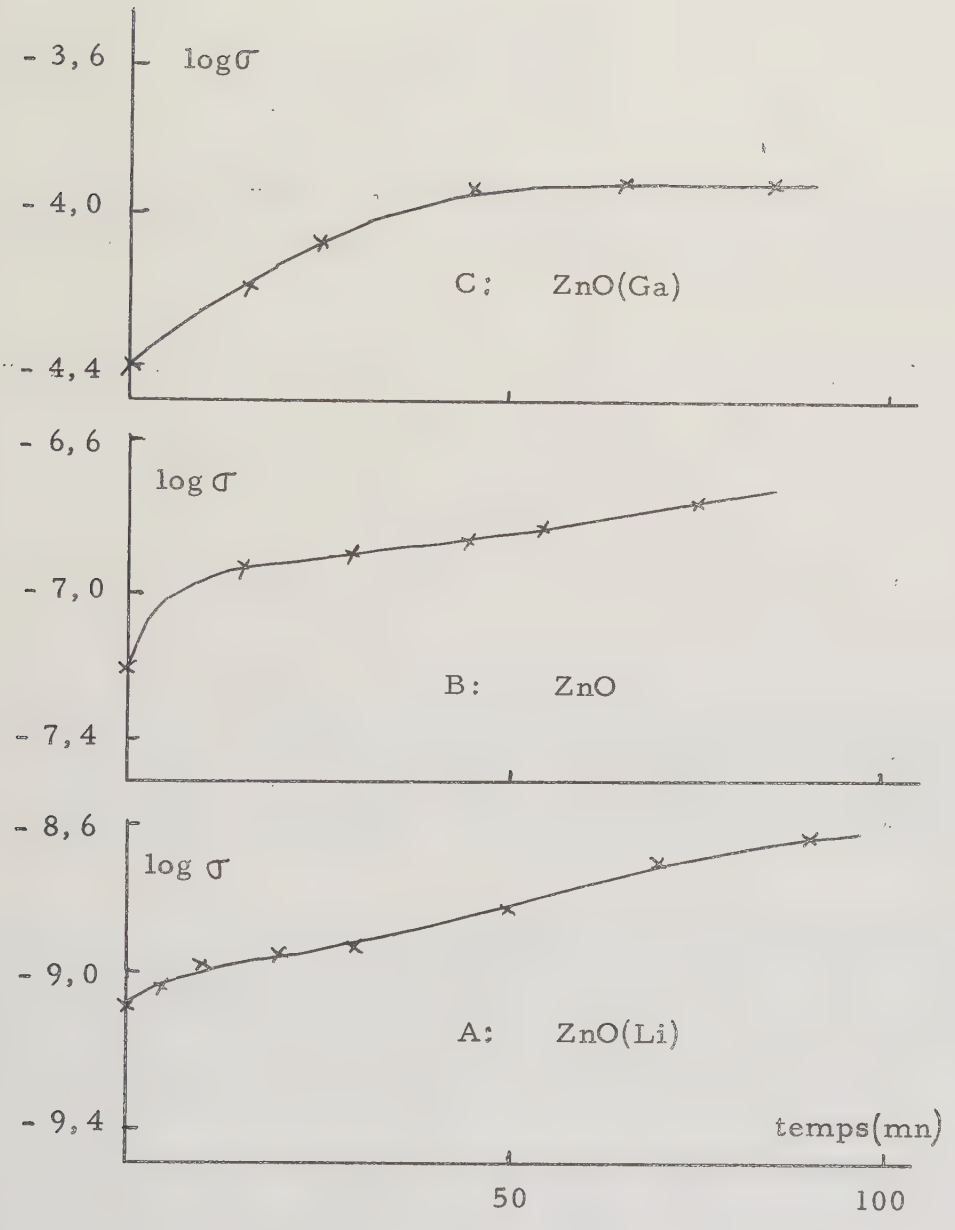

- 3,6
log σ
- 4,0
C: ZnO(Ga)
- 4,4
- 6,6
log σ
- 7,0
B: ZnO
- 7,4
- 8,6
log σ
- 9,0
A: ZnO(Li)
- 9,4
temps(mn)
50
100

Figure 34

CHAPITRE V

CONDUCTIVITE DE L'OXYDE DE ZINC PUR OU DOPE DURANT LA REACTION D'HYDROGENATION DE L'ETHYLENE.

Les résultats cinétiques d'AIGUEPERSE (16) pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en présence de catalyseurs à base d'oxyde de zinc, ont montré que la réaction est du premier ordre. Les ordres partiels sont égaux à un par rapport à l'hydrogène et zéro par rapport à l'éthylène. Lorsque l'éthylène n'est pas en excès, la pression d'éthylène est sans effet sur la vitesse de la réaction.

Ces résultats conduisent à admettre que l'éthylène et l'hydrogène s'adsorbent sur des types de sites distincts à la surface de l'oxyde de zinc. L'éthylène est adsorbé fortement de façon à saturer tous les sites. Par contre, l'adsorption d'hydrogène est faible et le recouvrement des sites dépend de la pression de ce gaz. AIGUEPERSE a montré également que l'activité catalytique des oxydes de zinc dopés est rigoureusement la même que celle de l'oxyde pur.

Il a paru intéressant d'étudier la réaction d'hydrogénation de l'éthylène à l'aide des mesures de conductivité. En effet, beaucoup d'auteurs cités précédemment [(5) à (12)] s'attachent à comparer l'activité catalytique et la structure électronique des catalyseurs semiconducteurs. L'étude cinétique (16) qui tend à montrer que l'adsorption des réactifs se produit sur des types de sites distincts, ne donne cependant aucune information sur la nature de ces sites. L'étude de la variation de conductivité de l'oxyde de zinc pur et dopé en présence des réactifs, hydrogène et éthylène non mélangés, fournit par contre d'intéressantes précisions sur les différents types de sites susceptibles d'adsorber ces réactifs (3ème et 4ème Partie des chapitres III et IV). L'étape suivante d'une telle étude doit donc consister à examiner en présence du mélange des réactifs le comportement du

catalyseur, tant du point de vue de l'évolution de sa conductivité électrique que par rapport à la formation de l'éthane par catalyse.

Pour que l'oxyde de zinc soit catalyseur, il est nécessaire de l'activer par un chauffage sous vide entre 250°C et 400°C. Ce traitement entraîne la création, au moins en surface, d'une phase non stoechiométrique, caractérisée par la présence d'atomes ou d'ions zinc interstitiels en excès (Chapitre III). L'oxygène qui provoque un retour plus ou moins complet à la stoechiométrie de l'oxyde de zinc, agit également comme poison de la réaction d'hydrogénation (16) et le zinc métallique n'a pas d'action catalytique (62). Il faut donc conclure que l'activité catalytique est liée à la présence d'atomes de zinc interstitiels.

Il a été observé antérieurement que l'adsorption d'éthylène diminue la conductivité de l'oxyde de zinc pur ou dopé, chauffé au préalable sous vide et augmente celle de l'oxyde traité dans l'oxygène. Ce comportement n'a pu être expliqué qu'en admettant que, dans tous les cas, les sites d'adsorption de l'éthylène sont des ions oxygène. L'hydrogène, par contre, fait augmenter la conductivité de l'oxyde de zinc pur ou dopé, chauffé au préalable, aussi bien sous vide que dans l'oxygène. Il a été montré qu'à 150°C, après le chauffage sous vide, l'adsorption d'hydrogène a lieu principalement sur les sites Zn_i^+ par formation du complexe $(Zn\text{-}H)^+$, sans transfert d'électrons et dans lequel l'hydrogène est faiblement lié avec la surface. Tandis qu'après le traitement dans l'oxygène diminuant le nombre de sites Zn_i^+, la chimisorption ionique, avec transfert d'électrons, se produit par formation de la liaison OH^- où l'hydrogène est fortement lié avec la surface. Il apparaît donc, en accord avec le travail d'AIGUEPERSE, que seul l'hydrogène adsorbé sur Zn^+ doit intervenir dans l'hydrogénation de l'éthylène car le catalyseur oxygéné, contenant par conséquent presque uniquement des groupes OH^-, est totalement inactif.

Les variations de conductivité de l'oxyde de zinc pur et dopé ont été mesurées au cours de l'introduction puis de la réaction de mélanges équimoléculaires d'hydrogène et d'éthylène à la température de 150°C. Les échantillons ont été chauffés au préalable sous vide à 400°C. Les figures 35, 36, 37, représentent les variations de log σ (courbesB) et celles du taux de la réaction (courbesA), en fonction du temps pour les échantillons ZnO(Li), ZnO et ZnO(Ga) respectivement. Des courbes analogues de variation de conductivité au cours de la déshydrogénation de l'éthanol sur des catalyseurs à base d'oxyde de zinc ont été obtenues par BIELANSKI et Coll. (63). Une augmentation de conductivité a été observée par ces auteurs. Nos résultats montrent également une faible augmentation de conductivité (courbesB), compatible seulement avec un phénomène secondaire d'ionisation. Les courbes de l'évolution du taux de réaction (courbes A), calculées à partir de la pression totale du mélange à chaque instant, n'ont qu'un caractère indicatif du fait de l'imprécision des mesures cinétiques dans un appareillage qui n'a pas été conçu pour une telle étude. Aussi, pour l'examen des lois cinétiques de l'hydrogénation de l'éthylène, renvoyons-nous aux courbes expérimentales d'AIGUEPERSE (16).

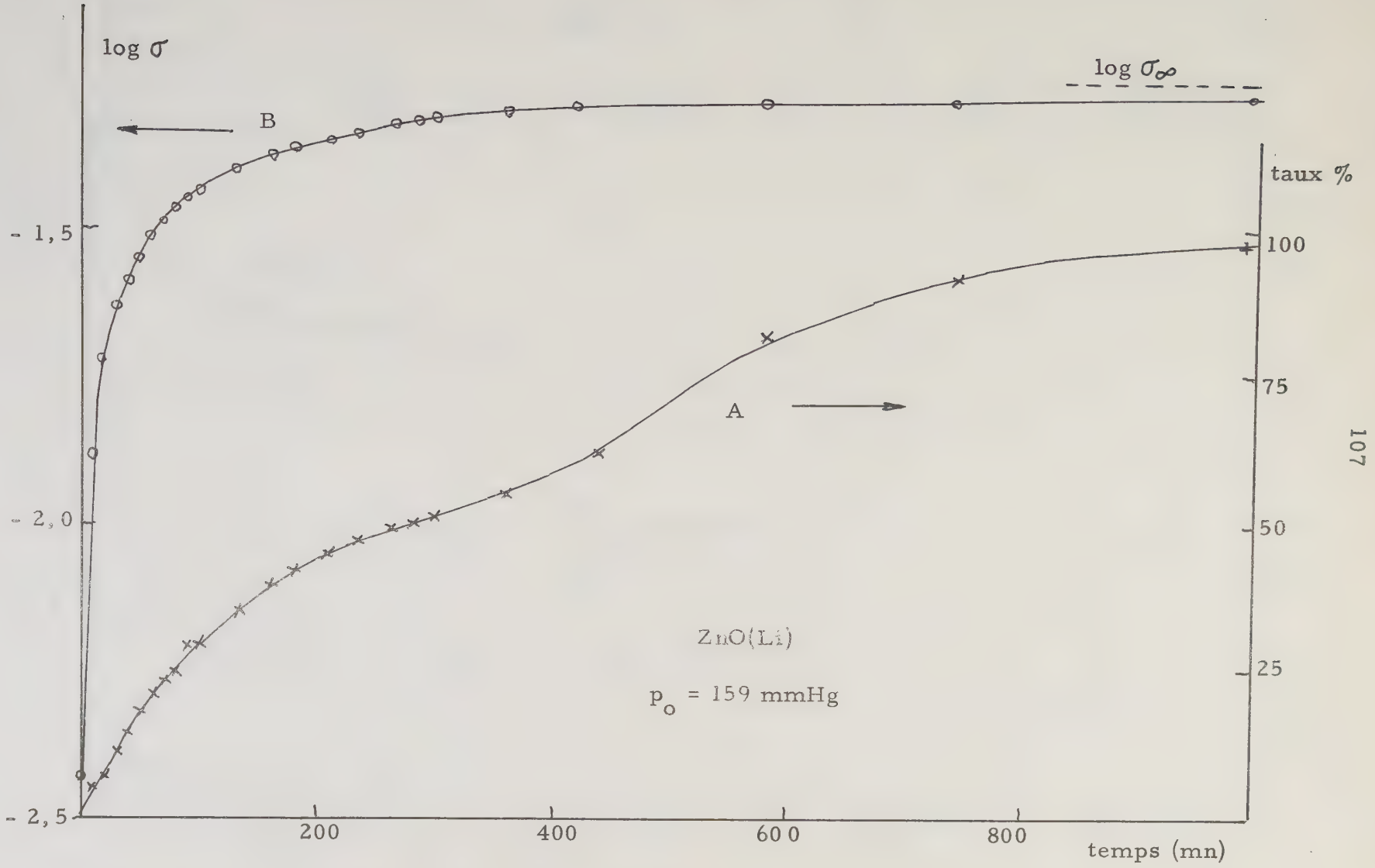

log σ
log σ∞
B
A
- 1,5
- 2,0
- 2,5
taux %
100
75
50
25
ZnO(Li)
p_o = 159 mmHg
200
400
600
800
temps (mn)
107

Figure 35

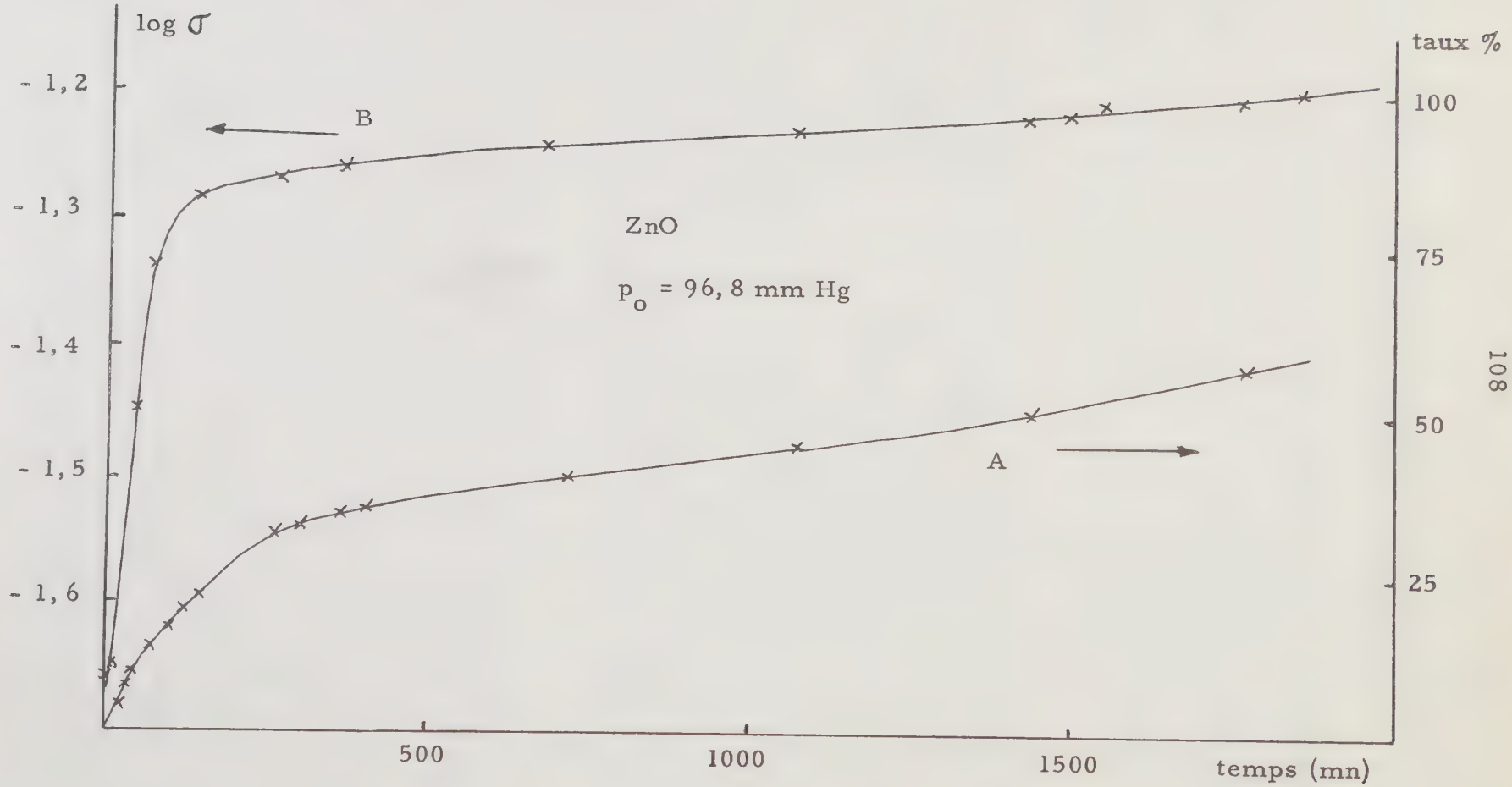

log σ
- 1,2
- 1,3
- 1,4
- 1,5
- 1,6
B
ZnO
p_o = 96,8 mm Hg
A
taux %
100
75
50
25
108
500
1000
1500
temps (mn)

Figure 36

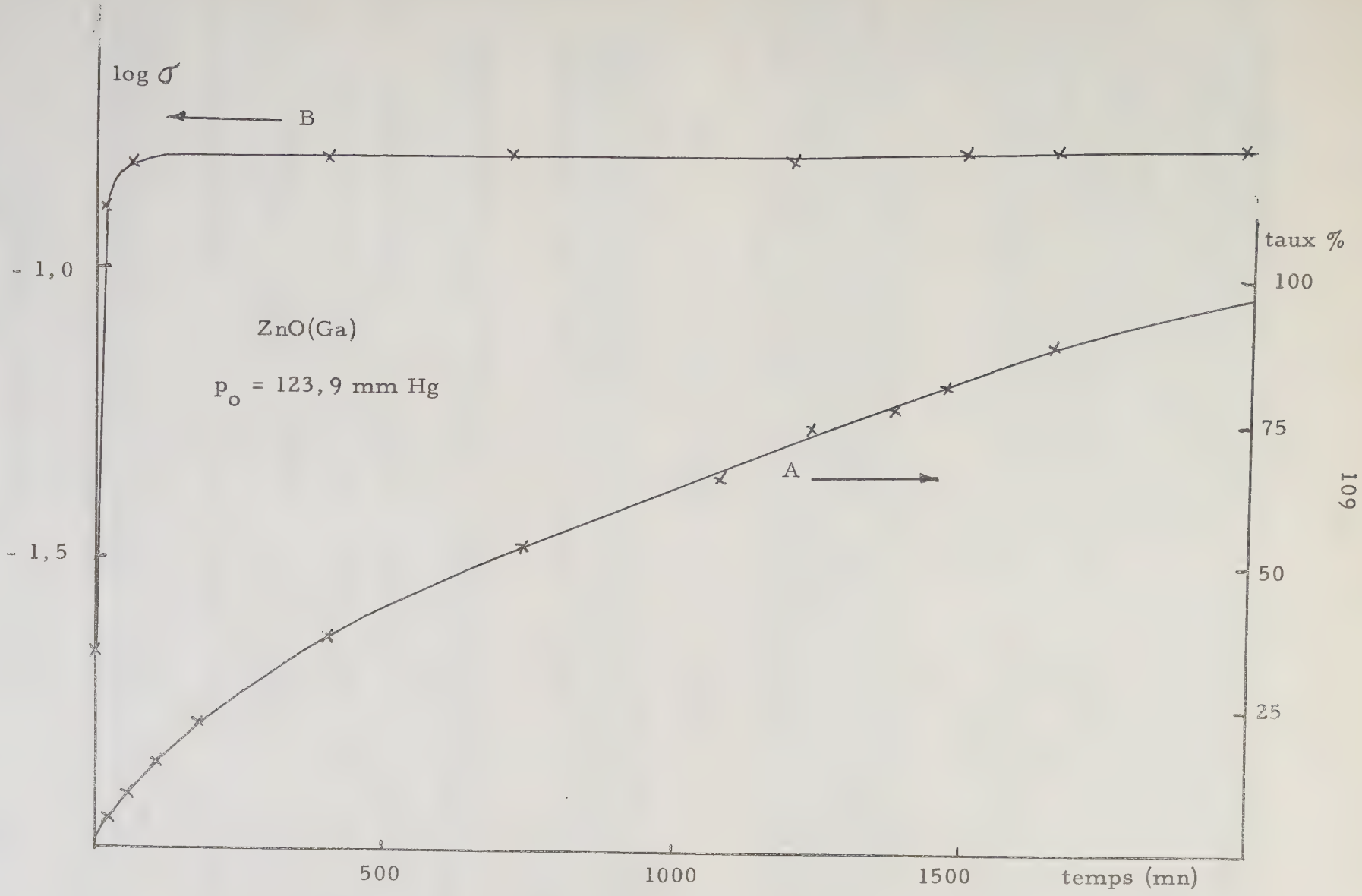

log σ
B
- 1,0
- 1,5
ZnO(Ga)
p_o = 123,9 mm Hg
A
taux %
100
75
50
25
109
500
1000
1500
temps (mn)

Figure 37

Comme il a été montré antérieurement, l'adsorption d'éthylène pur sur les trois types de catalyseurs évacués, provoque une diminution de conductivité du même ordre de grandeur que l'augmentation entraînée par l'adsorption d'hydrogène pur. La variation de log σ observée sur les figures 35, 36, 37 devrait donc être attribuée à la chimisorption préférentielle d'hydrogène bien que l'éthylène soit fortement adsorbé (16). Mais la variation du taux de la réaction montre que la pression d'hydrogène diminue rapidement dans le mélange réactionnel. De ce fait, la conductivité représentée sur les figures 35, 36 et 37 devrait passer par un maximum car il a été montré aux Chapitres III et IV qu'en présence d'hydrogène, la conductivité de l'oxyde de zinc pur ou dopé décroît lorsque la pression de ce gaz diminue. Or la conductivité atteint rapidement une valeur constante sans diminuer vers la fin de la réaction. Il faut donc conclure que la variation de conductivité enregistrée au cours de la réaction ne représente pas l'adsorption des réactifs. L'hypothèse de la formation d'une phase intermédiaire telle que le radical C_2H_5 peut être formulée en accord avec les théories de VOLKENSTEIN (55), de MIASNIKOV (58) et les travaux de BIELANSKI et Coll. (63) et d'AIGUEPERSE (16). L'augmentation de conductivité observée au cours de la réaction pourrait résulter d'un processus secondaire d'ionisation dépendant de la présence en surface, à l'état stationnaire du radical C_2H_5 selon l'équilibre :

$$(ZnH)^+ + (OC_2H_4)^- \rightleftharpoons (Zn\,C_2H_5)^+ + O^- \qquad (87)$$

qui se produit sans transfert d'électrons. Mais pour que l'ionisation secondaire puisse intervenir, le site d'adsorption du radical C_2H_5 doit être l'ion Zn_i^+ et non pas l'ion O^-. Dans ce dernier cas, c'est une diminution de la conductivité due à une rétrogradation de l'ionisation secondaire selon les équilibres 54 qui serait enregistrée.

Le mécanisme radicalaire en chaîne postulé par AIGUEPERSE peut alors être représenté par les réactions :

(88) $H_{2(ads)} + 2\,Zn_i^+ \rightleftharpoons 2\,(Zn_i - H)^+$ réaction initiale

(89) $(Zn\text{-}H)^+ + (OC_2H_4)^- \rightleftharpoons (Zn\,C_2H_5)^+ + O^-$) réaction de pro-

(90) $(ZnC_2H_5)^+ + H_{2(ads)} \rightleftharpoons (ZnH)^+ + C_2H_{6(g)}$) pagation

(91) $(Zn\text{-}C_2H_5)^+ + (Zn\,H)^+ \rightleftharpoons 2\,Zn_i^+ + C_2H_6$ réaction d'interruption

Toutefois, la dissociation des molécules d'hydrogène chimisorbées (étape 88) peut être favorisée par l'intervention des molécules d'éthylène adsorbées, et le mécanisme précédent serait ainsi amorcé par l'étape :

(92) $H_{2\,(ads)} + (O\,C_2H_4)^- + 2\,Zn_i^+ \rightleftharpoons (Zn\,H)^+ + (ZnC_2H_5)^+ + O^-$

réaction initiale

Si l'une des deux étapes (88) ou (92) contrôle la vitesse de la réaction globale, si de plus les adsorptions d'éthylène et d'hydrogène satisfont aux conditions énoncées précédemment, un tel mécanisme peut rendre compte des caractères cinétiques de la réaction étudiée et en particulier de l'ordre un de cette réaction, par rapport à la pression de l'hydrogène dans la phase gazeuse (16) ainsi que de l'augmentation de conductivité dès le début de la réaction par suite d'un phénomène secondaire d'ionisation des centres donneurs (équation 24). Comme de surcroît, la réaction d'hydrogénation de l'éthylène n'implique pas de transfert d'électrons entre le catalyseur et les phases adsorbées, qui n'intervient pas non plus lors de l'adsorption des réactifs pris isolément, il paraît logique de ne déceler aucune influence de la structure électronique des catalyseurs pur et dopés sur l'activité catalytique.

Bien que dans le cas du catalyseur ZnO(Li), un mécanisme ionique semble simultanément responsable d'une part notable des chimisorptions, le phénomène secondaire d'ionisation étant masqué par le processus primaire d'ionisation, il faut conclure que sous forme ionique la phase adsorbée n'est pas réactive à 150°C.

CONCLUSIONS GENERALES.

Le travail exposé dans ce mémoire avait pour objet de préciser le mécanisme d'hydrogénation de l'éthylène en présence d'oxyde de zinc pur ou contenant des additions de cations mono- ou trivalents (oxydes dopés). Les mesures cinétiques d'AIGUEPERSE(16)ontété complétées par des mesures de la conductivité électrique de ces catalyseurs en présence des réactifs purs et de leur mélange stoechiométrique.

Les mesures de la conductivité des poudres finement divisées, forme sous laquelle se présente tout catalyseur actif, ne permettent pas, en général, de déterminer la concentration et la mobilité des porteurs de courant, ni la position du niveau de FERMI du solide. Cependant, l'intérêt de telles mesuresréside dans les renseignements qu'il est possible d'en tirer lorsqu'on les compare avec d'autres essais effectués sur les mêmes solides, comme les tests cinétiques ou les propriétés d'adsorption des réactifs et des poisons. De plus, dans le cas des solides divisés, la conductivité massique est négligeable devant la conductivité superficielle. Ainsi les propriétés électriques sont susceptibles de varier dans de larges proportions pour une faible modification des propriétés superficielles, ce qui rend la méthode particulièrement apte à détecter le type et la nature des phases chimisorbées.

Pour être capable d'approfondir le mécanisme de la catalyse hétérogène et de montrer la relation ou l'absence de relation entre la structure électronique et l'activité catalytique, l'étude de la conductivité des catalyseurs semiconducteurs en présence des réactifs ou des poisons ne doit négliger aucun des paramètres capables de modifier la nature et la concentration des porteurs de charge. La conductivité a été suivie dans ce travail en fonction des variables telles que la nature et la pression de chaque gaz, la température et le temps. Plutôt que de nous baser sur les conceptions de VOLKENSTEIN (55) (56) (68), donnant les relations entre la position du niveau de Fermi et le type d'adsorption chimique, mais ne permettant pas de déduire le sens et l'amplitude de la variation de conductivité, nous nous sommes adressés au concept statistique des défauts de réseau, développé d'abord par WAGNER (23), puis par BEVAN et ANDERSON (25)

et par d'autres chercheurs. D'après ces auteurs, il est permis de considérer les électrons libres comme des individualités réagissantes, participant aux réactions entre la surface et les phases adsorbées. Comme le plus souvent ces réactions résultent de l'adsorption ou de la désorption et sont équilibrées, l'introduction des constantes d'équilibres permet d'énoncer des lois bien déterminées reliant la conductivité à certaines variables expérimentales, mentionnées plus haut. Ces lois, à leur tour, conduisent à préciser le type du complexe chimisorbé et donnent de précieuses indications sur la nature du site superficiel mis en jeu dans ces chimisorptions.

L'étude de la conductivité de l'oxyde de zinc pur et des oxydes dopés, soumis au préalable à l'action d'un traitement thermique sous pression réduite et à l'action ultérieure d'oxygène (première et deuxième parties des Chapitres III et IV) avait un double but. Elle a permis, en reprenant sur des échantillons pulvérulents, des travaux déjà effectués sur des poudres frittées, sur des films ou sur des monocristaux, de montrer l'identité des résultats concernant ces deux groupes de solides. Ainsi la méthode de mesure des conductivités que nous avons mise au point (Chapitre I), a paru suffisamment fidèle pour pouvoir être employée à d'autres adsorptions sur nos échantillons pulvérulents. Par ailleurs, AIGUEPERSE a établi que l'oxyde de zinc pur ou dopé, chauffé au préalable sous vide, catalyse l'hydrogénation de l'éthylène à 150°C et que son activité n'est pas modifiée par la présence de dopes. Par contre, tout échantillon d'oxyde de zinc, traité dans l'oxygène, ne présente plus d'activité catalytique. Nous avons pu attribuer cette activité à la présence d'une phase non stoechiométrique superficielle, contenant des atomes de zinc interstitiels en excès, dont la concentration dépend du traitement thermique préalable et non de la présence et de la nature du dope. La disparition de ces sites, qu'entraîne l'adsorption d'oxygène, explique l'empoisonnement par ce gaz.

L'étude de la conductivité de l'oxyde de zinc pur et dopé, chauffé au préalable sous vide ou dans l'oxygène et soumis à l'action de l'hydrogène ou de l'éthylène a montré que ces gaz peuvent, suivant le cas, s'adsorber avec ou sans transfert d'électrons, ce qui met en jeu plusieurs formes de chimisorption. La nature de différents types de sites a été envisagée dans chaque cas et il a été trouvé que, pour les catalyseurs traités sous vide, dopés ou non, seule l'adsorption d'hydrogène sur les sites Zn_i^+ et d'éthylène sur les sites O^-, sans transfert électronique, rend compte d'une part de tous les phénomènes observés au cours du présent travail et d'autre part, de l'activité catalytique étudiée par AIGUEPERSE. La formation du complexe chimisorbé sous forme covalente ne provoque aucune variation de la conductivité du solide. Cependant, comme les états energétiques de la surface sont modifiés, il se produit des processus secondaires d'ionisation des centres donneurs ou accepteurs, ce qui entraîne une faible variation de la conductivité.

Les processus primaires d'ionisation des complexes hydrogène et éthylène chimisorbés traduisent un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Ce transfert entraîne une forte variation de conductivité, comme lors de l'adsorption d'oxygène, mais ne se produit pour une part importante, dans le cas des catalyseurs traités sous vide, que pour ceux dopés au lithium et pour tous les catalyseurs traités au préalable dans l'oxygène. Cependant, comme ces derniers sont inactifs en catalyse et que l'activité du catalyseur traité sous vide, dopé au lithium, est identique à celle des deux autres catalyseurs traités sous vide, pur et dopé au gallium, il a été conclu que seuls les complexes covalents formés sans transfert d'électrons sont actifs en catalyse. Pour cette raison, l'activité catalytique de l'oxyde de zinc vis à vis de la réaction $C_2H_4 + H_2$ ne peut être liée à la structure électronique du catalyseur. Une telle relation ne saurait être mise en évidence que lorsque l'étape déterminante du processus catalytique implique un transfert électronique. Il est possible que, pour le même couple catalyseur-réactifs mais à des températures plus élevées où l'hydrogène s'adsorbe préférentiellement sous forme ionique et non plus covalente, la relation entre la structure électronique et l'activité catalytique puisse être observée. Il en serait de même pour les réactions dont un des réactifs est l'oxygène, qui s'adsorbe généralement sous forme ionisée.

Dans le cas particulier de l'hydrogènation de l'éthylène à 150°C, l'étape lente de la réaction doit être la dissociation en atomes de l'hydrogène adsorbé. Dans le cas d'un catalyseur préalablement traité sous vide, cette étape est facilitée par la présence des sites Zn_i^+ dont le rôle est de former avec l'hydrogène un complexe covalent $(Zn_i - H)^+$, où la liaison est faible, donc réactive.

A partir de ces résultats, le mécanisme radicalaire de la réaction $C_2H_4 + H_2$ a été envisagé. Durant cette réaction, la conductivité des trois types de catalyseurs traités sous vide, augmente jusqu'à une valeur constante. Cette augmentation a été attribuée à un processus d'ionisation secondaire des centres donneurs, processus dû à la formation des radicaux éthyles adsorbés sur les ions Zn_i^+. Un tel mécanisme radicalaire est conforme à ceux proposés par BOUDART (72) et par VOLKENSTEIN (55) et traduit l'aptitude du catalyseur à abaisser l'énergie d'activation par rapport à celle de la réaction homogène, sans que le facteur de fréquence soit modifié (16).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

1 - I. LANGMUIR, Trans. Faraday Soc., (1921) 17, 617.
H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., (1922) 44, 2175.
BURK, J. phys. Chem., (1926) 30, 1134.

2 - D. A. DOWDEN, J. chem. Soc., (1950) p. 242.

3 - J. E. NYROP, J. phys. Chem., (1935) 39, 643.
The Catalytic Action of Surfaces Williams and Norgate 1937.

4 - C. WAGNER, J. phys. Chem., (1950) 18, 69.

5 - G. M. SCHWAB et J. BLOCK, Z. phys. Chem. (Frankfurt) (N. S), (1954) 1, 42.

6 - G. PARRAVANO, J. amer. chem. Soc., (1952) 74, 1194.

7 - G. PARRAVANO, J. amer. chem. Soc., (1953) 75, 1448 1452.

8 - E. R. SMITH et H. S. TAYLOR, J. amer. chem. Soc., (1938) 60, 362.

9 - L. F. HECKELBERG, A. CLARK et G. C. BAILEY, J. phys. Chem., (1956) 60, 559.

10 - H. UCHIDA et Y. OGINO, Bull chem. Soc. Jap., (1956) 29, 587.

11 - A. BIELANSKI, J. DEREN et J. Haber, Nature, (1957) 179, 668.

12 - Garcia de la BANDA et H. MARIN, An. Soc. Esp. Fis. Quim., (1957) 53, 499-508.

13 - WOODMANN et H. S. TAYLOR, J. amer. chem. Soc., (1940) 62, 1393.

14 - VAUGHEN et LAZIER, J. amer. chem. Soc., (1931) 53, 3719.

15 - E. H. TAYLOR et WETHINGTON, J. amer. chem. Soc., (1954) 76, 971.

16 - J. AIGUEPERSE, Thèse Lyon 1961, n° 123.

17 - F. SKAUPY, Z. Physik, (1920) 1, 259-60.

18 - E. FRIEDERICH, Z. Physik, (1931) 31, 813-27.

19 - W. JANDER et W. STAMM, Z. anorg. allg. Chem., (1931) 199, 165-82.

20 - O. FRITSCH, Ann. Phys., (1935) 22, 375-40.

21 - P. H. MILLER, Phys. Rev., (1941) 60, 890-5.

22 - E. E. HAHN, J. appl. Phys., (1951) 22, 855-63.

23 - C. WAGNER, Z. phys. Chem., (1933) B 22, 181.

24 - H. H. BAUMBACH et C. WAGNER, Z. phys. Chem., (1933) 22, 199.

25 - D.J M. BEVAN et J. S. ANDERSON, Discuss. Faraday Soc., (1950) 8, 238.
26 - K HAUFFE et J. BLOCK, Z. phys. Chem. (Leipzig), (1951) 196, 438.
27 - H. FRITZSCHE, Z. physik., (1952) 133, 422.
28 - G. HEILAND, Z. physik, (1954) 138, 459-464.
29 - C. A. HOGARTH, Phil Mag, (1948) (7), 39, 260.
Nature, (1948) 161, 60.
Z. phys. Chem. (Leipzig), (1951) 198, 30.
30 - H S. TAYLOR et D. SICKMANN, J. amer. chem. Soc., (1932) 54, 602.
31 - H. S. TAYLOR et C.O STROTHER, J. amer. chem. Soc., (1934) 56, 580.
32 - V. KESAVULU et H.A. TAYLOR, J. phys. chem. USA, (1960) 64 9, 1124-1131.
33 - Y. KUBOKAWA, J. phys. Chem., (1960) 33, 546,
(1960) 33, 550
(1960) 33, 555.
(1960) 33, 743.
(1960) 33, 936.
34 - E. MOLLWO, Z. phys., (1954) 478-88.
35 - G. HEILAND, Z. physik Dtsch, (1957) 148, 15-27.
36 - D.G. THOMAS et J.J. LANDER, Phys. chem. Solids G.B., (1957) 2, 318-26.
N° 4.
37 - I. A. MIASNIKOV, J. phys. Chem. URSS, (1958) 32, 841-7.
38 - A. CIMINO, E. MOLINARI, E. CIPOLLINI, Naturwsissenschaften,
(1956) 43, 58.
39 - G. PARRAVANO, FRIEDRICH et M. BOUDART,
J. phys. Chem., (1959) 63, 1144.
40 - E. SCHAROWSKY, Z. physik, (1953) 135, 318.
41 - S.E. HARRISON, Phys. Rev., (1954) 93, 52.
42 - T.J. GRAY, Discuss. Faraday Soc., (1950) 8, 331.
43 - P.R. CHAPMAN, R. H. GRIFFITH et J.D.F. MARSH, Proc. Roy. Soc.,
(1954) 224, 419-425.
44 - J. AIGUEPERSE, B. ARGHIROPOULOS, S.J. TEICHNER,
C.R. Acad. Sci., (1960) 250, 550-2.
45 - S.R. MORRISON, Adv. in Cat. VII, (1950) 260-301.
46 - S.R. MORRISON, Thesis Physics Dept. University of Pennsylvania, (1953)
47 - S R. MORRISON et P. H. MILLER, Univ. Penn. Tech. Rept , (1952), N° 6.
48 - G. HEILAND, E. MOLLWO, F. STOCKMANN,
Solid State Physics, (1959) 8, p. 299.
49 - A.R. HUTSON, Bull. amer. phys. Soc., (1957) n° 1, 56.
50 - P.B. WEISZ, J. chem phys., (1953) 21, 1531; (1952) 20, 1483.
51 - J. DEREN, J. HABER et T WILKOWA, Bull. Acad. Pol. Sci. VI n° 4,
(1958) 245-249.
52 - J. DEREN, J. HABER, Bull. Acad. Pol. Sci. VI N° 4, (1958) 251-256.
53 - M.J. BEVAN, J.P. SHELTON et J.S. ANDERSON, J. chem. Soc., (1949) 1729.
54 - S.R. MORRISON et P.H. MILLER, J. chem. Phys., (1956) 25, 1064.
55 - T. WOLKENSTEIN, Problèmes de cinétique et catalyse - Moscou,
(1955) 8, 189.

56 - R.M. DELL et F.S. STONE, Trans. Fraday Soc., (1954) 50, 501.
57 - D.G. THOMAS et J. J. LANDER, J. chem. Phys., (1956) 25, 1136.
58 - I.A. MIASNIKOV, J. chem. Phys. URSS, (1959) 33 n° 11, 2564-2568.
59 - H. S. TAYLOR et S.C. LIANG, J. amer. chem. Soc., (1957) 69, 1306.
60 - H.S. TAYLOR et G.B. KISTIAKOWSKY, J. amer. chem. Soc., (1927) 49, 2468.
61 - Y. KUBOKAWA et O. TOYAMA, J. phys. chem., (1956) 60, 830.
62 - C. KEMBALL, Proc. Roy. Soc., (1952) A , 214, 413.
63 - A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER, Bull. Acad. Pol. Sci. n° 2, (1956) 107-111.
64 - S.Z. ROGINSKY et Ya. ZELDOVICH, Acta Phys., (1934) 1, 449, 554, 595, 651.
65 - S. Yu . ELOVICH et G.M. ZHABROVA, Zhur. fiz. Khim. SSSR, (1939) 13, 1761-1775.
66 - H.A. TAYLOR et N. THON, J. amer. chem. Soc., (1952) 74, 4169.
67 - Th. WOLKENSTEIN, Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-conducteurs (1961) - Masson.
68 - Th. WOLKENSTEIN, Adv. in Cat. XII, 196.
69. -E. MOLINARI et G. PARRAVANO, J. amer. chem. Soc., (1953) 75, 5233.
70 - a) F.S. STONE, Chemisorption (W.E. Garner Ed) p. 181, Butterworths London, (1957)
b) F.S. STONE, Chemistry of Solid State (W.E. Garner Ed), p. 367 Butterworths London, (1955)
71 - I.P. KEIER et G.I. TCHIJIKOVA, C.R. Acad. Sci. URSS, (1958) 120 N° 4, 830-833.
72 - M. BOUDART, Ind. chim. Belge, (1958) 23, 383.

TABLE DES MATIERES.

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER : Techniques expérimentales et matières premières	5
Appareillage	5
Matières premières	12
CHAPITRE II - Généralités sur les semiconducteurs.	15
CHAPITRE III - Conductivité de l'oxyde de zinc pur	21
Première Partie : Variation de la conductivité de l'oxyde de zinc sous vide avec la température.	23
Deuxième Partie : Conductivité de ZnO dans l'air ou dans l'oxygène.	29
A - Influence de la pression d'oxygène	30
B - Influence de la température	39
Troisième Partie : Conductivité de ZnO sous atmosphère d'hydrogène.	49
Mécanismes de l'adsorption d'hydrogène sur ZnO	49
A - Influence de la température	53
B - Influence de la pression d'hydrogène.	64
Quatrième Partie : Conductivité de ZnO dans l'éthylène	69
CHAPITRE IV - Conductivité des oxydes de zinc dopés.	75
Première Partie : Conductivité sous pression réduite.	79
Deuxième Partie : Conductivité sous atmosphère d'oxygène.	83

A - Influence de la Température 83
B - Influence de la pression d'oxygène 87

Troisième Partie : Conductivité des oxydes dopés en présence d'hydrogène 91

A - Influence de la Température 91
B - Influence de la pression 94

Quatrième Partie : Conductivité des oxydes dopés en présence d'éthylène 99

CHAPITRE V : Conductivité de l'oxyde de zinc pur ou dopés durant la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. 105

CONCLUSIONS GENERALES : 113

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 117

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"L'EQUATION D'ELOVICH".

Vu :

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
Ch. EYRAUD
S. J. TEICHNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

Pour le Doyen : l'Assesseur :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 2 Mars 1962

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS